

УДК 541.126:541.128.4:546.11

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ИНГИБИРОВАНИЯ ВОДОРОДОКСЛОРОДНЫХ ПЛАМЕН РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА ТРИМЕТИЛФОСФАТОМ

© 2010 г. О. П. Коробейничев, И. В. Рыбицкая, А. Г. Шмаков, А. А. Чернов,
Т. А. Большова, В. М. Шварцберг

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

E-mail: chernov@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 05.12.2008 г.

Исследовано влияние реакций каталитических рекомбинаций H и OH^* с участием фосфорсодержащих продуктов горения триметилфосфата (ТМФ) на скорость распространения и структуру пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при атмосферном давлении. Путем сопоставления данных эксперимента и моделирования был проверен и модифицирован ранее предложенный механизм ингибирования богатых водородно-кислородных пламен фосфорорганическими соединениями (ФОС). Анализ чувствительности скорости пламени к константам скорости реакций разветвления и обрыва цепей с участием фосфорсодержащих соединений позволил установить существенные различия в механизме ингибирования водородных пламен для смесей различной стехиометрии и степени разбавления. В отличие от углеводородных пламен, где ключевую роль играют реакции радикалов H и OH^* с PO , PO_2 , НОРО и НОРО_2 , в водородных пламенах при атмосферном давлении взаимодействие атомов водорода и кислорода с ТМФ и фосфорорганическими продуктами его распада в низкотемпературной зоне пламени определяют эффективность ингибирования. Анализ чувствительности выявил, что с ростом коэффициента избытка горючего (ϕ) и разбавлением уменьшается отношение скорости разветвления цепей к скорости их обрыва в реакциях с участием соединений фосфора. Поэтому эффективность ингибирования пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, в отличие от углеводородных пламен, увеличивается с ростом ϕ от 1.1 до 3.0, а также растет с разбавлением пламен азотом.

Применимость имеющихся кинетических механизмов ингибирования пламен проверена путем сопоставления экспериментальных и рассчитанных макрохарактеристик процессов горения (пределы, задержки воспламенения и др.). Это объясняется нехваткой экспериментальных данных о концентрации активных центров в пламени, особенно при атмосферном давлении. Удобным объектом исследования являются фосфорорганические соединения (ФОС), используемые главным образом для ингибирования углеводородных пламен.

В течение последних десятилетий рядом исследователей было показано, что продукты горения ФОС способны катализировать рекомбинацию активных центров в пламени, являясь эффективными ингибиторами и гасителями углеводородных пламен [1–7]. Однако при введении ФОС (до 0.5 об. %) в водородные пламена при низком давлении (50 Торр) наблюдается эффект промотирования, т.е. увеличения скорости распространения и температуры пламени [8]. В основе механизма ингибирования углеводородных пламен и промотирования водородных пламен добавками ФОС лежат одни и те же процессы рекомбинации ато-

мов и свободных радикалов, катализируемые оксидами фосфора и фосфорными кислотами — продуктами горения ФОС.

Было разработано несколько механизмов ингибирования и промотирования пламен добавками ФОС. Последняя, наиболее обоснованная и полная версия такого механизма, разработана на основе экспериментальных данных о скорости распространения пламени смесей $\text{C}_3\text{H}_8/\text{воздух}$, предварительно перемешанных с добавкой триметилфосфата (ТМФ), а также с помощью методов квантовой химии [9, 10]. Эта версия была использована для описания большого числа экспериментальных данных, включая условия гашения [11], структуры диффузионных [12] и предварительно перемешанных [13] углеводородовоздушных пламен с добавками ФОС.

В основе механизма ингибирования лежат реакции, образующие ряд связанных друг с другом каталитических циклов рекомбинации активных центров пламени [10]. Роль каждого из циклов различна и существенно зависит от состава фосфорсодержащих продуктов горения ФОС, температуры пламени, т.е. от стехиометрического состава исходной горючей смеси.

Несмотря на то, что предложенный механизм предсказывал с удовлетворительной точностью структуру и скорость распространения пламен бедных и стехиометрических смесей $\text{CH}_4/\text{воздух}$ и $\text{C}_3\text{H}_8/\text{воздух}$, при этом он гораздо хуже описывал профили концентраций лабильных частиц в богатых пламенах [13]. Для объяснения резкого снижения эффективности ингибирования углеводородных пламен с увеличением коэффициента избытка горючего $\phi > 1.2-1.3$ [13] и расхождения данных расчета и эксперимента было сделано следующее предположение. В условиях значительного избытка горючего имеет место неполное сгорание ТМФ, в результате чего образуются малоактивные соединения, содержащие углерод и фосфор, которые не были включены в модель. Поэтому представляло интерес проверить предположение и уточнить механизм реакций с участием ФОС на более простом водородокислородном пламени, не содержащем углерод. Целью настоящей работы являлось изучение влияния добавок ФОС на скорость распространения и структуру атмосферных пламен смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ различного стехиометрического состава и проверку ранее разработанного механизма ингибирования путем сопоставления результатов эксперимента и моделирования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерение скорости распространения пламен

Нормальную скорость распространения пламени измеряли методом “нулевого потока тепла в горелку” [14, 15]. Конструкция экспериментальной установки аналогична описанной авторами в [16]. Техника эксперимента подробно описана ранее в [13].

Измерение структуры пламени

Предварительно перемешанное пламя $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ стабилизировали при давлении 1 атм на плоской горелке, описанной ранее [13]. Профили концентрации компонентов пламени измеряли методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (квадрупольный масс-спектрометр МС7302) с мягкой ионизацией электронным ударом [17]. Отбор из пламени осуществляли кварцевым пробоотборником с диаметром отверстия 0.08 мм и внутренним углом 40° . Интенсивности пиков масс, соответствующих H , OH^\cdot и фосфорсодержащим соединениям, измеряли при пониженных значениях энергии ионизирующих электронов, что позволило отделить вклады от осколочных ионов в измеряемые массы. Значения энергии ионизации для каждого пика приведены в [17].

Величины ошибок в измерении интенсивностей пиков масс сильно зависели от концентрации соответствующего соединения в пламени и величины

фонового сигнала и не превышали 5 отн. % для стабильных компонентов, 10–15% для H и OH^\cdot , 15% для PO , PO_2 , НОРО , 20% для НОРО_2 и 30% для $(\text{НО})_3\text{PO}$.

Калибровочные коэффициенты для H , O и OH^\cdot определяли из условия частичного равновесия по трем “быстрым” реакциям: $\text{H}_2 + \text{OH}^\cdot = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H} + \text{OH}^\cdot$ и $\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH}^\cdot + \text{O}$, как описано ранее [18]. Для калибровки было выбрано пламя с $\phi = 1.1$ и степенью разбавления $D = [\text{O}_2]/([\text{O}_2] + [\text{N}_2]) = 0.140$. В зоне конечных продуктов этого пламени концентрация H_2 , O_2 и H_2O достаточно высока и может быть измерена с удовлетворительной точностью. Полученные таким способом калибровочные коэффициенты использовали для вычисления концентрации радикалов в других пламенах. По нашим оценкам среднеквадратичная ошибка определения концентрации этим методом равна $\pm 50\%$.

Измерение температуры

Профили температуры в пламенах измеряли с помощью П-образной термопары $\text{Pt}-(\text{Pt} + 10\% \text{Rh})$, сваренной из проволок диаметром 0.02 мм и покрытой тонким защитным слоем SiO_2 , который препятствует каталитической рекомбинации радикалов на поверхности термопары. При измерении спай термопары помещали на расстоянии 0.25 мм от отверстия зонда. Более подробное описание методики приведено в работе [19].

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для моделирования структуры пламен и расчета скоростей распространения применяли программы PREMIX и CHEMKIN. Расчет структуры пламен производили по заданному температурному профилю, который измеряли экспериментально. В моделировании также использовали кинетический механизм [10], включающий 210 стадий с участием 41 соединения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние коэффициента избытка горючего и степени разбавления азотом на скорость распространения пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой ТМФ

На рис. 1 представлена зависимость измеренной скорости распространения пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ от ϕ в диапазоне от 0.3 до 2.8 при изменении коэффициента разбавления $D = [\text{O}_2]/([\text{O}_2] + [\text{N}_2])$ в диапазоне от 0.077 до 0.209. На этом же рисунке приведены данные [20], полученные методом “горелки на противотоках” при комнатной температуре горючей смеси и пересчитанные на условия

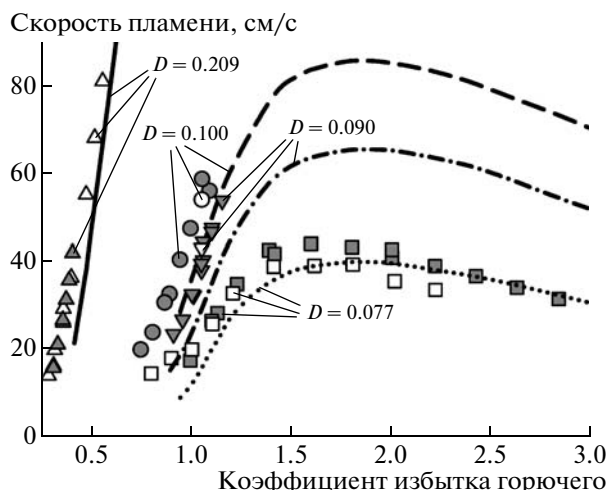


Рис. 1. Скорость распространения пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ различной степени разбавления (D) в зависимости от коэффициента избытка горючего (ϕ); точки – результаты эксперимента (серые точки – данная работа, белые точки – данные [20]), линии – данные моделирования.

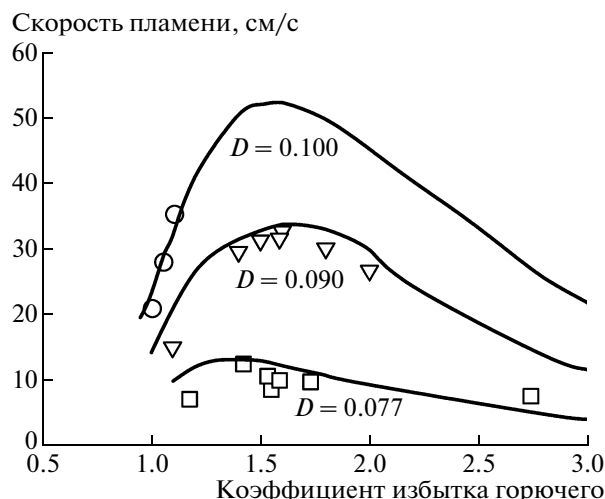


Рис. 2. Скорость распространения пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой 0.04 об. % ТМФ различной степени разбавления (D) в зависимости от коэффициента избытка горючего (ϕ); точки – результаты эксперимента, линии – данные моделирования с использованием измененного механизма.

наших экспериментов ($T_0 = 35^\circ\text{C}$). Хорошее согласие полученных в данной работе и литературных данных говорит о корректности проведенных измерений. Модель предсказывает несколько заниженные величины скоростей распространения пламени по сравнению с экспериментальными данными.

Введение добавки 0.4 об. % ТМФ в пламена приводит к значительному уменьшению их скорости распространения. Также были приведены измерения и расчеты скорости распространения пламен с добавкой 0.04% ТМФ в зависимости от коэффициента избытка горючего. Результаты эксперимента и расчета различаются в 1.3–2 раза. Данное расхождение, однако, не связано с систематическими ошибками измерений. Наблюдаемые расхождения между измеренными и рассчитанными скоростями пламен с добавкой и без добавки ТМФ противоположны: для пламени без добавки модель предсказывает немного заниженную величину скорости пламени, а с добавкой – завышенную.

Анализ чувствительности скорости распространения пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой ТМФ к

константам скорости реакций с участием фосфорсодержащих соединений показал, что на скорость распространения водородного пламени, в отличие от углеводородовоздушных пламен, наибольшее влияние оказывают также первичные стадии превращения ТМФ и его первичных продуктов деструкции, протекающие в низкотемпературной области пламен. Реакции приведены в таблице. Следует отметить, что на скорость распространения метано- и пропановоздушных пламен наибольшее влияние оказывали реакции рекомбинации атомов и радикалов с участием оксидов фосфора и фосфорсодержащих кислот, протекающие в высокотемпературной зоне пламени [17]. Поскольку ранее константы скорости реакций, приведенных в таблице, были оценены лишь приблизительно [21], то для получения согласия рассчитанных и измеренных скоростей пламен с добавками ТМФ нами были изменены предэкспоненциальные множители их констант скорости (см. в таблице).

Результаты расчетов скорости распространения пламени с измененными константами скоро-

Ключевые реакции, ответственные за ингибирование, и значения предэкспоненциальных множителей их констант скорости по данным [10] и измененные в данной работе

Реакция	A [10]*	A^*
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + \text{H} = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}(\text{OCH}_2) + \text{H}_2$	2.2×10^9	4.4×10^9
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}(\text{OCH}_2) + \text{O} = \text{OP}(\text{OCH}_3)_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	5.0×10^{13}	1.0×10^{13}
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}(\text{OCH}_2) = \text{OP}(\text{OCH}_3)_2 + \text{CH}_2\text{O}$	2.0×10^{13}	2.0×10^{12}

* Размерность предэкспоненциальных множителей $\text{см}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$ для реакций 2-го порядка и с^{-1} для реакции 1-го порядка.

сти трех реакций, а также данные эксперимента приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что измененный механизм удовлетворительно описывает экспериментальные данные о влиянии добавки ТМФ на скорость распространения пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$. Следует отметить, что коэффициенты чувствительности этих же реакций в пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ с добавкой ТМФ оказались пренебрежимо малы. Например, результаты расчета скорости пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ ($\phi = 1.1$, добавка 0.6% ТМФ) по исходному и измененному механизму отличаются всего на 0.2%. Таким образом, измененный механизм предсказывает скорость распространения как углеводородных, так и водородных пламен с добавками ТМФ. Расчеты показали, что изменение констант скорости данных реакций не привело к заметным изменениям структуры пламени с $\phi = 1.6$, в том числе и профилей концентраций конечных продуктов превращения ТМФ – PO , PO_2 , НОРО и НОРО_2 .

Из данных моделирования с применением измененного механизма была рассчитана зависимость эффективности ингибирования пламени F от ϕ , $F = (U_0 - U)/U_0$, где U_0 и U – скорость пламени без добавки и с добавкой 0.04 об. % ТМФ соответственно. Полученные зависимости для F показывают, что эффективность ингибирования возрастает с ростом ϕ в диапазоне от 1 до 3 и уменьшением D от 0.209 до 0.077. Данные моделирования для пламени с $D = 0.077$ находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами.

Важно отметить, что зависимости F от ϕ для водородных и углеводородных пламен существенно отличаются [13, 22]. В углеводородных пламенах с добавкой 0.06 об. % ТМФ наблюдается небольшое увеличение F с ростом ϕ от 0.7 до 1.2–1.3 и резкое уменьшение F в 1.5–2 раза при дальнейшем увеличении ϕ от 1.3 до 1.5. [13].

Введение добавки ТМФ в пламя приводит к снижению максимальной концентрации атома H в зоне химических реакций. На рис. 3 приведены зависимости от ϕ относительного уменьшения максимальной концентрации атома H ($\Delta[\text{H}]_{\text{max}} = 1 - [\text{H}]_{\text{max}}^d / [\text{H}]_{\text{max}}^0$) и радикала OH^{\cdot} ($\Delta[\text{OH}]_{\text{max}} = 1 - [\text{OH}]_{\text{max}}^d / [\text{OH}]_{\text{max}}^0$) при введении ТМФ, полученные по результатам расчетов структуры свободно распространяющегося пламени без добавки и с добавкой 0.04% ТМФ. Здесь $[\text{H}]_{\text{max}}$ и $[\text{OH}]_{\text{max}}$ – максимальные концентрации H и OH^{\cdot} в зоне пламени, индексы d и 0 относятся к пламени с ТМФ и чистому пламени соответственно. Из зависимости F от ϕ [22] и рис. 3 видно, что имеется корреляция между зависимостями F , $\Delta[\text{H}]_{\text{max}}$ и $\Delta[\text{OH}]_{\text{max}}$ от ϕ и D .

Анализ коэффициентов чувствительности скорости пламени с $D = 0.090$ к константам скорости реакций показал, что с увеличением ϕ от 1.1 до 1.9

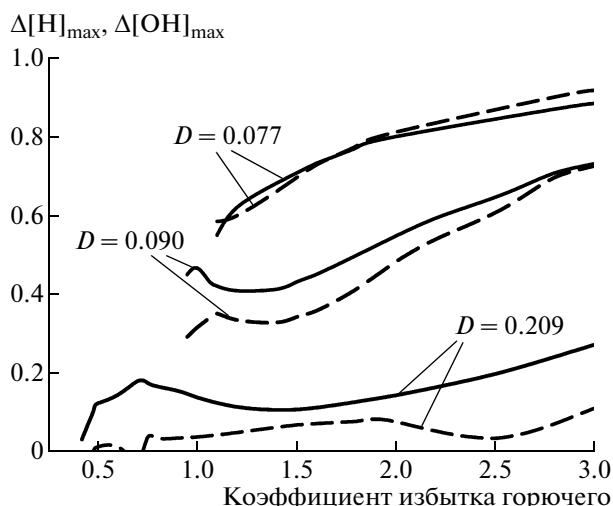
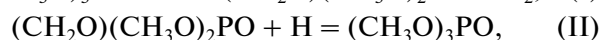
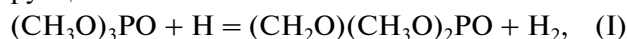
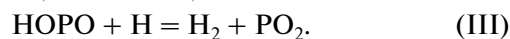


Рис. 3. Относительное изменение максимальных концентраций H (сплошные линии) и OH^{\cdot} (пунктирные линии) в пламенах с различной степенью разбавления (D) при введении 0.04% ТМФ в зависимости от коэффициента избытка горючего (моделирование с использованием измененного механизма).

в основном возрастает роль реакций атомов водорода с ТМФ и с первичным продуктом его деструкции:



а также реакции с частицей НОРО :



Данные реакции являются частью каталитических циклов рекомбинации атомов H с образованием H_2 . Именно они обуславливают рост эффективности ингибирования с увеличением ϕ . Говоря о каталитических циклах рекомбинации радикалов в пламени с добавкой ФОС, мы обычно имеем в виду реакции с участием оксидов фосфора и фосфорных кислот, т.к. стадии с участием исходных фосфорорганических соединений в большинстве случаев играют пренебрежимо малую роль в процессе ингибирования. Однако в этих пламенах реакции с участием ФОС очень важны.

Анализ коэффициентов чувствительности скорости пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой ТМФ к константам скорости основных реакций горения водорода и реакций с участием соединений фосфора позволил определить основные стадии, ответственные за увеличение F при уменьшении D . Из приведенных на рис. 4 данных для основных реакций горения водорода видно, что с уменьшением D в основном возрастает роль реакции разветвления $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}^{\cdot}$. В пламенах с $\phi = 1.6$ коэффициент чувствительности скорости пламени к константе скорости этой реакции с уменьшением D

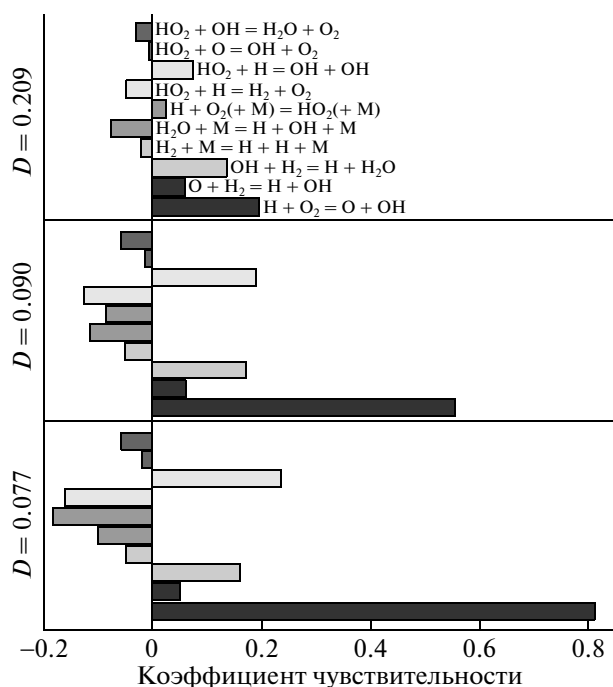


Рис. 4. Коэффициенты чувствительности скорости пламени $H_2/O_2/N_2$ ($\phi = 1.6$, $D = 0.077, 0.090, 0.209$) с добавкой 0.04% ТМФ к константам скорости 10-ти важнейших реакций механизма окисления водорода.

от 0.209 до 0.077 увеличился в 4 раза. При этом значения коэффициента чувствительности для этой реакции более чем на порядок выше остальных. Также с разбавлением N_2 меняется роль реакции рекомбинации $H + O_2(+M) = OH_2(+M)$, для которой в пламенах с коэффициентом разбавления $D = 0.077$ и $D = 0.090$ коэффициент чувствительности отрицательный, а при $D = 0.209$ – положительный.

Как показал анализ чувствительности скорости пламени к константам скорости реакций обрыва цепей – реакций рекомбинации радикалов при их взаимодействии с ТМФ и продуктами его деструкции (рис. 5), чувствительность к этим реакциям увеличивается с уменьшением D . Так, коэффициент чувствительности к константам скорости реакций (I) и (II) при уменьшении D от 0.209 до 0.077 увеличился в 8 и 20 раз соответственно. Это значительно больше, чем чувствительность к константе скорости реакции разветвления. Согласно результатам моделирования, с уменьшением D от 0.209 до 0.077 возрастает также в 2.5 раза отношение максимальной скорости рекомбинации атома H по реакциям (I) и (II) к максимальной скорости реакции разветвления. Это и обуславливает увеличение эффективности ингибирования (F) при уменьшении D , а также, вероятно, и увеличение F с ростом ϕ . Таким образом, отношение скорости обрыва цепей к скорости их разветв-

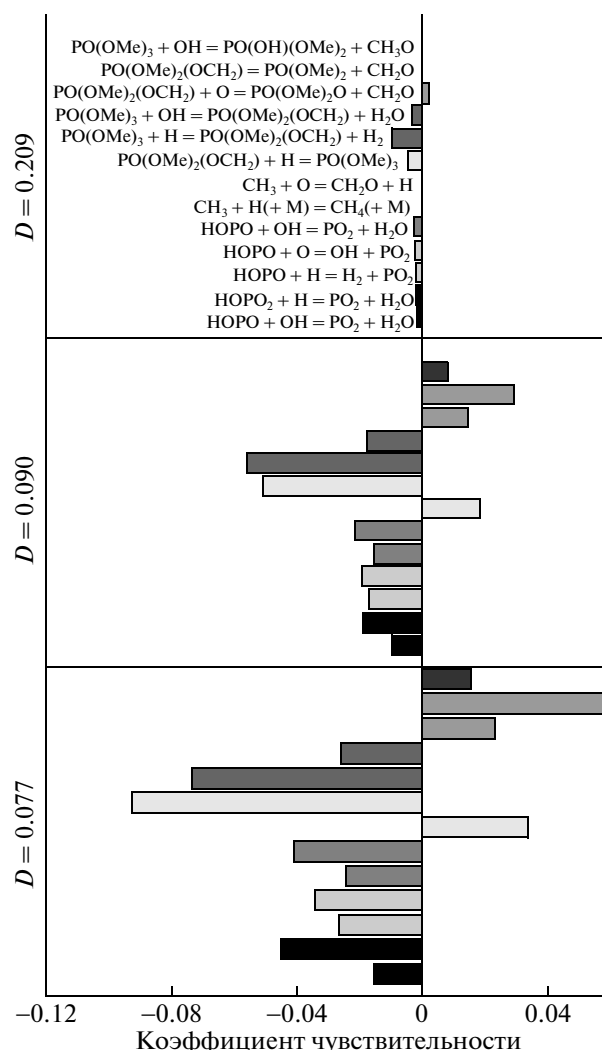


Рис. 5. Коэффициенты чувствительности скорости пламени $H_2/O_2/N_2$ ($\phi = 1.6$, $D = 0.077, 0.090, 0.209$) с добавкой 0.04% ТМФ к константам скорости 13-ти важнейших реакций механизма ингибирования с участием фосфорсодержащих соединений.

ления является важным параметром, определяющим скорость распространения водородокислородного пламени.

Структура пламен богатых смесей $H_2/O_2/N_2$ с добавкой ТМФ

В пламени богатой смеси $H_2/O_2/N_2$ с добавкой 0.04% ТМФ при $\phi = 1.6$ и $D = 0.090$ были измерены и рассчитаны профили температуры и концентраций стабильных компонентов (O_2 , H_2O), радикалов (H и OH) и фосфорсодержащих соединений PO, НОРО, PO_2 , НОРО₂. Моделирование проводилось с использованием механизма [10], в котором константы скорости трех реакций были изменены (см. таблицу). Сопоставление ре-

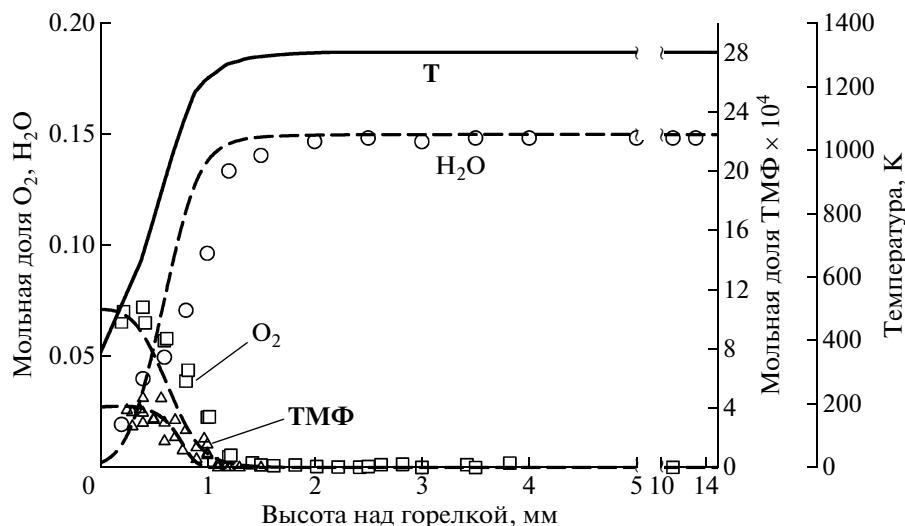


Рис. 6. Профили температуры и концентрации O_2 , H_2O и ТМФ в пламени $H_2/O_2/N_2$ ($\phi = 1.6$, $D = 0.090$) с добавкой 0.04% ТМФ; точки – результаты эксперимента, линии – данные моделирования с использованием измененного механизма.

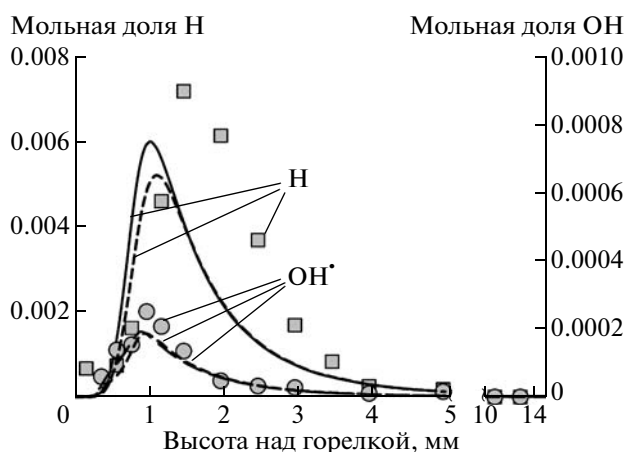


Рис. 7. Профили концентрации H и OH^\bullet в пламени $H_2/O_2/N_2$ ($\phi = 1.6$, $D = 0.090$) с добавкой 0.04% ТМФ; точки – результаты эксперимента, сплошные линии – данные моделирования с использованием механизма [10], пунктирные линии – с использованием измененного механизма.

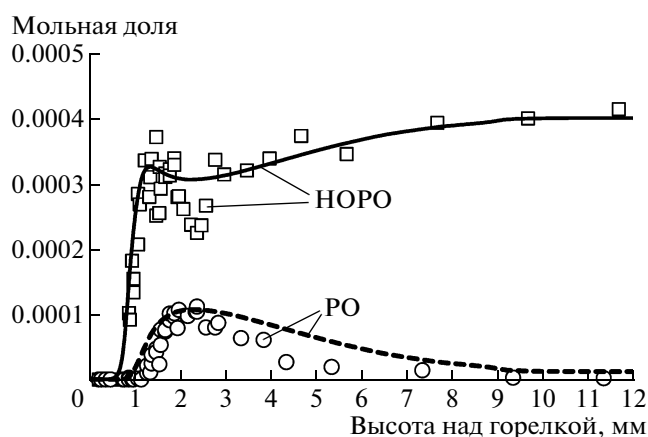


Рис. 8. Профили концентрации PO и HPO в пламени $H_2/O_2/N_2$ ($\phi = 1.6$, $D = 0.090$) с добавкой 0.04% ТМФ; точки – результаты эксперимента, линии – данные моделирования с использованием измененного механизма.

зультатов измерения и расчета профилей концентраций стабильных соединений (O_2 , H_2O , ТМФ), приведенных на рис. 6, показало их удовлетворительное соответствие (в пределах доверительного интервала измерений). На рис. 7 приведены измеренные и рассчитанные профили концентраций H и OH^\bullet . Изменение констант скорости реакций, приведенных в таблице, не привело к существенным изменениям расчетного профиля концентраций атома H и радикала OH^\bullet .

Основными фосфорсодержащими соединениями в пламени на расстоянии 2–15 мм от поверхности горелки являются PO и HPO . На рис. 8

приведены профили их концентраций в пламени. Концентрация PO в зоне горения увеличивается и достигает максимума на расстоянии 2 мм от поверхности горелки, а затем уменьшается практически до нуля на расстоянии 6–8 мм. В отличие от PO , HPO накапливается в пламени, являясь основным фосфорсодержащим соединением в продуктах горения. При этом концентрация HPO возрастает не монотонно, а проходит через максимум на расстоянии 1.2–1.3 мм от поверхности горелки. Такая форма профиля концентрации объясняется особенностями кинетической модели [10]. Расчет скорости образования HPO (w) по реакциям в зависимости от высоты над горел-

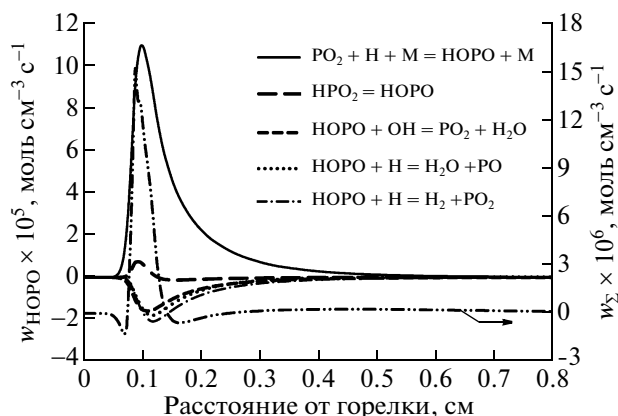


Рис. 9. Скорости образования и расходования (w) НОРО в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\phi = 1.6$, $D = 0.090$) с добавкой 0.04% ТМФ по отдельным важнейшим реакциям и суммарная скорость (w_Σ) в зависимости высоты над горелкой.

кой (рис. 9) показал, что более 90% всего НОРО в пламени образуется по реакции $\text{H} + \text{PO}_2 + \text{M} = \text{НОРО} + \text{M}$. Максимум профиля скорости образования НОРО по этой стадии находится на расстоянии около 1 мм от горелки. Расходуется НОРО по целому ряду реакций, при этом профили скоростей образования НОРО по нескольким основным стадиям находятся несколько дальше от горелки. Это связано в том числе и с более высокой энергией активации этих реакций. Так, согласно [10], реакция $\text{H} + \text{PO}_2 + \text{M} = \text{НОРО} + \text{M}$ имеет энергию активации 645 кал/моль и степенной показатель по температуре -2.0 , в то время как энергия активации основных реакций расходования $\text{НОРО} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{PO}_2$ и $\text{НОРО} + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{PO}$ составляют 11000 и 8300 кал/моль соответственно.

В результате профиль суммарной скорости образования НОРО (w_Σ) по всем реакциям имеет максимум на ~ 1 мм от горелки и небольшой минимум при 1.6 мм, который ответственен за минимум на профиле концентрации НОРО на 2.2 мм от горелки (рис. 8).

Данные, полученные из расчета структуры пламени, показывают, что модернизированный механизм удовлетворительно описывает экспериментальные данные о структуре пламени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить ряд особенностей механизма ингибирования пламен разбавленных смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при атмосферном давлении. Установлено, что эффективность ингибирования, выраженная как относительное снижение скорости распространения пламени и как относительное снижение концен-

трации H и OH^\cdot при введении в пламя ингибитора, в отличие от пламен углеводородов, растет с увеличением ϕ и уменьшением степени разбавления D . Из результатов анализа коэффициентов чувствительности следует, что это происходит благодаря увеличению отношения скорости реакций обрыва цепи в каталитических процессах с участием ингибитора к скорости реакции разветвления. Это, в свою очередь, происходит из-за снижения температуры пламени с ростом ϕ и увеличением D , что в значительной степени влияет на скорость реакции разветвления, но в меньшей степени на каталитические реакции рекомбинации. Такое влияние температуры связано со сравнительно низкими энергиями активации реакций, ответственных за обрыв цепей, и сравнительно высокой энергией активации реакции разветвления. Изменение состава фосфорсодержащих продуктов в пламени с изменением ϕ также вносит вклад в увеличение эффективности ингибирования [10].

Предложенный в [10] механизм ингибирования пламен добавками ФОС с неудовлетворительной точностью предсказывает скорость пламен разбавленных смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой ФОС. Анализ коэффициентов чувствительности показал, что в таких пламенах важную роль играют реакции радикалов с ТМФ и некоторыми фосфорорганическими продуктами его распада. Изменение констант трех наиболее важных реакций в пределах точности их определения позволило добиться удовлетворительного согласия между экспериментальными и расчетными данными для скорости распространения пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой ТМФ.

Таким образом, было впервые установлено, что в механизме ингибирования пламен добавками ФОС играют роль не только реакции с участием оксидов фосфора и фосфорных кислот $\text{PO}_2 \xrightleftharpoons[-\text{H}]{+\text{H}} \text{НОРО}$ и $\text{PO}_2 \xrightleftharpoons[-\text{OH}]{+\text{OH}} \text{НОРО}_2$ (пламена метана и пропана), но и реакции фосфорорганических соединений $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} \xrightleftharpoons[-\text{H}]{+\text{H}} (\text{CH}_2\text{O}) \cdot (\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}$ (водородокислородные пламена при атмосферном давлении).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hastie J.W., Bonnell D.W.* Molecular of Inhibited Combustion Systems, National Bureau of Standards. NBSIR 80-2169. 1980. P. 390.
2. *Twarowski A.J.* // *Combust. Flame.* 1993. V. 94. С. 91.
3. *Werner J.H., Cool T.A.* // *Combust. Flame.* 1999. V. 117. P. 78.
4. *Glaude P.A., Melius C., Pitz W.J., Westbrook C.K.* // *Proc. Combust. Inst.* 2002. V. 29. P. 2469.
5. *Wainner R.T., McNesby K.L., Daniel A.W., Miziolek A.W., Babushok V.I.* // *Halon Options Techn. Working Confer. (HOTWC).* Albuquerque, NM, 2000. P. 141.

6. *Shmakov A.G., Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Knyazkov D.A., Bolshova T.A., Rybitskaya I.V.* // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30. P. 2345.
7. *Mather J.D., Tapscott R.E., Shreeve J.M., Singh R.P.* // NIST SP 948-3 (on CD-ROM). Eds. Gann R.G., Burgess S.R., Whisner K.C., Reneke P.A. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, MD, 2005.
8. *Korobeinichev O.P., Bolshova T.A., Shvartsberg V.M., Chernov A.A.* // Combust. Flame. 2001. V. 125. P. 744.
9. *Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakov A.G., Bolshova T.A., Jayaweera T.M., Melius C.F., Pitz W.J., Westbrook C.K.* // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30. P. 2353.
10. *Jayaweera T.M., Melius C.F., Pitz W.J., Westbrook C.K., Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakov A.G., Curran H.* // Combust. Flame. 2005. V. 140. P. 103.
11. *Шмаков А.Г., Коробейничев О.П., Шварцберг В.М., Якимов С.А., Князьков Д.А., Комаров В.Ф., Сакович Г.В.* // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 6. С. 64.
12. *Knyazkov D.A., Shmakov A.G., Korobeinichev O.P.* // Combust. Flame. 2007. V. 151. P. 37.
13. *Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Shmakov A.G., Knyazkov D.A., Rybitskaya I.V.* // Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. P. 2741.
14. *de Goey L.P.H., Van Maaren A., Quax R.M.* // Combust. Sci. Technol. 1993. V. 92. P. 201.
15. *Van Maaren A., Thung D.S., de Goey L.P.H.* // Combust. Sci. Technol. 1994. V. 96. P. 327.
16. *Dyakov I.V., Konnov A.A., de Ruyck J., Bosschaart K.J., Brock E.C.M., de Goey L.P.H.* // Combust. Sci. Technol. 2001. V. 172. P. 81.
17. *Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Chernov A.A.* // Combust. Flame. 1999. V. 118. № 4. P. 727.
18. *Коробейничев О.П., Терещенко А.Г., Шварцберг В.М., Чернов А.А., Заболотный А.Е., Емельянов И.Д.* // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26. № 2. С. 53.
19. *Korobeinichev O.P., Piyin S.B., Mokrushin V.V., Shmakov A.G.* // Combust. Sci. Technol. 1996. V. 116. № 1. P. 51.
20. *Egolfopoulos F.N., Law C.K.* // Proc. Combust. Inst. 1990. V. 23. P. 333.
21. *Glaude P.A., Curran H.J., Pitz W.J., Westbrook C.K.* // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. P. 1749.
22. *Рыбицкая И.В., Шмаков А.Г., Коробейничев О.П.* // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 3. С. 9.