

На правах рукописи

Шмаков

Шмаков Андрей Геннадьевич

**МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В ПЛАМЕНАХ С ДОБАВКАМИ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
ИНГИБИТОРОВ И ПЛАМЕГАСИТЕЛЕЙ**

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск - 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Коробейничев Олег Павлович

Официальные оппоненты: **Иванов Владислав Сергеевич**
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (г. Москва),
ведущий научный сотрудник лаборатории детонации

Кузнецов Гений Владимирович
доктор физико-математических наук, профессор,
Научно-образовательный центр И.Н. Бутакова Инженерной
школы энергетики Томского политехнического университета
(г. Томск), профессор

Аязов Валерий Николаевич
доктор физико-математических наук, доцент
Самарский филиал Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева
Российской академии наук (г. Самара), директор

Ведущая организация: ФГУ «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук» (ФГУ ФНЦ НИИСИ РАН), г. Москва

Защита состоится 02 февраля 2022 г. в 15-00 на заседании диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3., конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук и на сайте <http://www.kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат разослан «__» ноября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

кандидат химических наук



И.П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований. Пожары и взрывы горючих веществ приносят огромный материальный ущерб и приводят к человеческим жертвам. В России в 2020 году прямые экономические потери от пожаров составил более 19.4 миллиардов рублей, а количество травмированных и погибших в пожарах составило более 8.5 и 8.3 тысяч человек соответственно. Поэтому важной проблемой является разработка новых и совершенствование существующих средств и методов борьбы с пожарами и взрывами. В таких отраслях промышленности как нефте-, газо-, угледобывающая, а также для водородной энергетики проблема пожаро- и взрывобезопасности стоит наиболее остро. Для ее эффективного решения необходимо понимание физико-химических механизмов воздействия огнетушащих веществ на процессы горения, в основе которых лежат цепные химические реакции. Таким образом, исследование физико-химических механизмов воздействия ингибиторов и пламегасителей на окисление топлива является актуальной темой исследований, так как дает ключ к управлению процессами горения - позволяет прогнозировать влияние ингибиторов и пламегасителей на процессы горения в широком диапазоне условий, осуществлять целенаправленный поиск эффективных пламегасителей и методов их применения.

Степень разработанности темы исследования. В России и за рубежом было выполнено большое количество исследований в области ингибирования процессов горения. Важный вклад в исследования цепных газофазных процессов, в том числе с участием химически активных ингибиторов, принадлежит российскими учеными, являющимися продолжателями научной школы лауреата Нобелевской премии Н.Н.Семенова, создавшего теорию химических цепных реакций, таких как чл.-корр. РАН В.В. Азатян, акад. Н.М. Эммануэль, а также проф. О.П. Коробейничев, проф. А.В. Еремин, проф. А.Н. Баратов и др. В настоящее время установлено, что наиболее эффективными ингибиторами являются соединения, которые содержат в своем составе атомы галогенов, щелочных металлов, фосфора. Последний класс ингибиторов представлен как органическими, так и неорганическими веществами и данная работа в основном посвящена исследованию ингибирующего эффекта именно этих соединений.

Исторически интерес к механизму реакций высокотемпературного пиролиза фосфорорганических соединений (ФОС) был связан с необходимостью уничтожения химического оружия, такого как нервно-паралитические отравляющие вещества (ОВ). Путем изучения модель-

ных безопасных имитаторов ОВ (триметилфосфат $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ (ТМФ), диметилметилфосфонат (ДММФ) $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{PO}$ и диизпропилметилфосфонат $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{PO}$ (ДИМФ)) были получены химико-кинетические механизмы деструкции ФОС в условиях горения. В ходе этих исследований было установлено, что данные ФОС являются сильными ингибиторами горения. Помимо фосфорсодержащих соединений, ранее было установлено, что многие металлсодержащие соединения и некоторые химические элементы переходной группы также являются мощными химическими ингибиторами. Данная работа является продолжением экспериментальных и теоретических исследований механизма и кинетики химических процессов в пламенах с добавками фосфор-, металлсодержащих ингибиторов и пламегасителей, проводимых на протяжении более 25 лет в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН под руководством О.П. Коробейничева.

Цели и задачи работы. Целью диссертационной работы являлось установление механизма и кинетики химических реакций в пламенах газообразных горючих смесей с добавками химически активных фосфор- и металлсодержащих ингибиторов горения в широком диапазоне условий.

Задачами исследований являлись:

1. Исследование влияния добавок фосфор- и металлсодержащих ингибиторов горения на химическую и тепловую структуру предварительно перемешанных и диффузионных пламен.
2. Исследование влияния добавок фосфор- и металлсодержащих ингибиторов горения на скорость распространения предварительно перемешанных пламен.
3. Изучение влияния добавок фосфор- и металлсодержащих ингибиторов горения на концентрационные пределы предварительно перемешанных и условия гашения диффузионных пламен.
4. Изучение особенностей горения высокоскоростных струй водорода, истекающих из микросопел в воздух, установление режимов устойчивого горения микроструй водорода, влияние на эти режимы добавок различных газов в водород.
5. Поиск эффективных комбинированных огнетушащих составов на основе химически активных ингибиторов и инертных разбавителей.

Научная новизна. Основным источником информации о химии и физике процессов в пламенах служат результаты изучения структуры пламен. Под структурой пламен понимается пространственное распределение температуры и концентрации соединений в зоне основных хи-

мических реакций. Данные по тепловой и химической структуре пламен с добавками фосфор- и металлсодержащих соединений при атмосферном давлении, полученные в данной работе, являются новыми. Результаты идентификации атомов Н и радикалов ОН, а также количественное измерение концентрации этих частиц в пламенах при атмосферных давлениях, на несколько порядков превышающие термодинамически равновесные значения, являются прямым подтверждением цепной природы горения в исследованных газовых смесях, вопреки некоторым прежним представлениям. Также эффекты добавок фосфор- и металлсодержащих ингибиторов на скорость распространения пламени в предварительно перемешанных горючих смесях, на пределы распространения предварительно перемешанных и диффузионных пламен, на условия их гашения были исследованы впервые. Новизна работы также заключается в экспериментальном изучении комбинированных пламегасителей, состоящих из химически активных ингибиторов и инертных разбавителей и нахождении эффективных пожаротушащих композиций с сильным синергетическим взаимодействием их компонентов. Помимо этого, в данной работе впервые изучена структура диффузионных пламен микроструй водорода, истекающих в воздух с околосвуковой скоростью, и исследовано влияние добавок инертных и реагирующих газов в водород и в воздух на условия стабильного горения этих пламен.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость выполненной работы связана с получением большого количества данных по химической и тепловой структуре, предельным явлениям в пламенах с добавками фосфор- и металлсодержащих ингибиторов. Эти данные необходимы для проверки и уточнения химико-кинетических механизмов процессов в пламенах с добавками химически активных пламегасителей и ингибиторов. Анализ существующих результатов численного моделирования процессов в пламенах с добавками фосфор- и металлсодержащих веществ указывает на недостаточную точность предсказаний важных параметров процессов горения, таких как скорость распространения пламени, концентрационные пределы распространения, условия гашения в широком диапазоне условий с помощью имеющихся химико-кинетических моделей. На основе полученных в данной работе данных было проведено уточнение ряда констант скоростей элементарных химических реакций превращения фосфорсодержащих веществ в пламени, а также разработаны сокращенные механизмы ингибирования пламен добавками ФОС. Полученные уточненные механизмы (детальные и сокращенные) могут быть использова-

ны для теоретического предсказания параметров горения пламен, содержащих добавки фосфор- и металлсодержащих ингибиторов, в том числе для проведения 3D моделировании процессов в камерах сгорания, двигателях, топках, а также для моделирования процессов распространения и тушения пожаров.

На основе проведенных исследований химических и физических процессов в пламенах, включая системы с добавками различных фосфор- и металлсодержащих соединений, получены 4 патента на изобретения:

1. Патент РФ 2363509 «Состав для объемного пожаротушения», Баратов А. Н., Копылов С. Н., Жиганов Д. Б., Коробейничев О. П., Шмаков А. Г., Шварцберг В. М., Опубликовано: 10.08.2009 Бюл. № 22.
2. Патент РФ 2396095 «Способ тушения пожара», Коробейничев О. П., Шмаков А. Г., Чернов А. А., Куценогий К. П., Макаров В. И., Копылов С. Н., Баратов А. Н., Опубликовано: 10.08.2010, Бюл. № 22.
3. Патент РФ № 2719680 «Огнетушащий порошок многоцелевого назначения и способ его получения» Шмаков А. Г., Чернов А. А., Коробейничев О. П., Шварцберг В. М., Сидельников А. А., Опубликовано: 21.04.2020, Бюл. № 12.
4. Патент РФ № 2680534 «Способ стабилизации диффузионного горения водорода в газовой микрогорелке» Козлов В. В., Грек Г. Р., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Литвиненко Ю. А. Опубликовано: 22.02.2019 Бюл. № 6.

Методология и методы исследования. В работе применялись различные экспериментальные методы для диагностики тепловой и химической структуры пламен, измерения скорости распространения и изучения условий гашения пламен, разработанные и усовершенствованные в Лаборатории кинетики процессов горения Института химической кинетики и горения им В.В. Воеводского СО РАН. Также в работе использованы современные численные методы для моделирования процессов горения различных газообразных топлив и оценки влияния на них ряда фосфорсодержащих и металлсодержащих ингибиторов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизм действия химически активных фосфор- и металлсодержащих ингибиторов горения на:
 - тепловую и химическую структуру предварительно перемешанных и диффузионных пламен смесей водорода и углеводородов с кислородом;

- скорость распространения пламени предварительно перемешанных смесей водорода и углеводов с кислородом;
 - концентрационные пределы распространения предварительно перемешанных и условия гашения предварительно перемешанных пламен углеводов.
2. Механизм действия добавок инертных и химически активных ингибиторов горения на устойчивость горения пламен высокоскоростных микроструй водорода, истекающих из микросопел в воздух, при введении ингибиторов в водород или в воздух.
 3. Новые огнетушащие средства на основе аэрозолей растворов металлосодержащих соединений, газообразных смесей фосфорсодержащих ингибиторов горения и инертных разбавителей, способ применения этих огнетушащих составов для тушения очагов пожаров.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обусловлена комплексным подходом к исследованиям с использованием современного экспериментального оборудования и методов численного моделирования. Признание значимости основных выводов работы мировым научным сообществом основано на публикациях в рецензируемых зарубежных журналах и предоставлении устных докладов на российских и международных конференциях. Результаты работы докладывались на 29 международных и 17 Всероссийских научно-технических конференциях: 29, 30, 31, 32, 33, 34, 36 и 37 Международные Симпозиумы по горению (Саппоро, 2002; Чикаго, 2004; Гейдельберг, 2006; Монреаль, 2008; Пекин, 2010; Варшава, 2012; Сеул, 2016; Дублин, 2018); Технические рабочие конференции по замене хладонов (Альбукерке, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006); Международная Конференция по горению и детонации - Мемориал Зельдовича II (Москва, 2004); 4 Азиатско-тихоокеанская конференция по горению (Нанкин, 2003); Международный симпозиум "Горение и атмосферное загрязнение" (Санкт-Петербург, 2003); 5-ая Международная конференция "Природные пожары: возникновение, распространение, тушение и экологические последствия" (Томск, 2003); 2, 3 и 4 Международные конференции по применению масс-спектрометрии в химической физике, биофизике и экологии (Звенигород, 2004, 2007, 2010); Европейский семинар по горению (Лувен-ла-Нев, 2005); 5, 6, 7, 8, 9 Международный Семинар по структуре пламени (Новосибирск, 2005; Брюссель, 2008; Новосибирск, 2011; Берлин, 2014; Новосибирск, 2017); 7-ой Международный симпозиум по опасности, предотвращению и подавлению промышленных взрывов

(Санкт-Петербург, 2008), Всероссийская конференция «Пожары в лесных экосистемах Сибири» (Красноярск, 2011); 10 Азиатско-Тихоокеанский симпозиум по науке о пожарах и технологии (Цукуба, 2015); 7-ой Международный Симпозиум по «Неравновесным процессам, плазме, горению и атмосферным явлениям» (Сочи, 2016); XIII Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (Черноголовка, 2005); Научно-практическая конференция «Проблемы совершенствования природной, техногенной и пожарной безопасности населения и территорий муниципальных образований субъектов Российской Федерации Сибирского федерального округа» (Новосибирск, 2008); V Международный научный конгресс «Гео-Сибирь-2009» (Новосибирск, 2009); Научно-практический международный конгресс «Совершенствование системы управления, предотвращения и демпфирования последствий чрезвычайных ситуаций регионов и проблемы безопасности жизнедеятельности населения» (Новосибирск, 2010); XVII Рабочая группа «Аэрозоли Сибири» (Томск, 2010), Всероссийская научная конференция «XXX Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, 2012); VII Международная научная конференция "Дистанционные методы зондирования земли и фотограмметрия, мониторинг окружающей среды, геоэкология" (Новосибирск, 2012); Международный научный конгресс «Сиббезопасность-Спасиб-2012» (Новосибирск, 2012); 24-ой Международная научно-практическая конференция по проблемам пожарной безопасности (Балашиха, 2012); 2-ая Международная конференция "Динамика и структура волн горения" (Владивосток, 2014); Международный научный конгресс «Сиббезопасность-Спасиб-2013» (Новосибирск, 2013); Международный научный конгресс «Сиббезопасность-2015» (Новосибирск, 2015); IX Всероссийская конференция "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения" (Новосибирск, 2015); Всероссийская научно-техническая конференция «Авиадвигатели XXI века» (Москва, 2015); Всероссийская школа-конференция «Химия и физика горения и дисперсных систем» (Новосибирск, 2016); XXXIII Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, 2017); XXXIV Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, 2018); X Всероссийская конференция "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения" (Новосибирск, 2018).

Личный вклад соискателя. Данные, представленные в работе, получены Шмаковым А.Г. в составе различных авторских коллективов. Автор принимал непосредственное участие в подготовке и проведении экспериментов, в постановке задач по численному моделированию структуры, скорости распространения, пределов распространения и ус-

ловий гашения исследованных пламен, обсуждении результатов для всех исследованных в представленной работе систем, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Диссертационная работа соответствует п. 1 "экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений и п. 6 "строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций" паспорта специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка использованной литературы, и содержит 371 страницу текста, 189 рисунков, 34 таблицы и список использованных источников из 311 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследований диссертационной работы, рассматривается степень разработанности этой темы другими авторами, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна полученных данных, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава является обзором литературы, в котором обсуждаются различные химически активные ингибиторы горения и пламегасители, включающие в себя классы фосфор-, галоген- и металлсодержащих соединений, включая развитие химико-кинетических механизмов превращения этих веществ в пламенах. Обсуждается проблема поиска новых огнетушащих составов на основе смесей химически активных ингибиторов с инертными разбавителями, в которых компоненты проявляют синергетический эффект.

Основное внимание в литературном обзоре уделено работам по химии и кинетике ингибирования горения газообразных топлив добавками ФОС, среди которых пионерскими исследованиями являются работы Хэсти и Бонелл [1] и Тваровски [2]. Обсуждается, что основополагающий вклад в разработку моделей превращения ФОС в пламенах внесли фундаментальные исследования Коробейничева и соавт. [3-11], в которых при субатмосферном давлении в пламенах метана и водорода с добавками ГМФ, ДММФ, ДИМФ впервые были количественно измерены концентрации ключевых фосфорсодержащих продуктов их превра-

шения. Также обсуждаются работы зарубежных исследователей по изучению механизма деструкции ДММФ в пламенах: Вернера и Кула [12]; Бабушка и Цэнга [13]; Фишер и Ногуйеиры [14]; Вайнера и соавт. [15]; Глода и соавт. [16]. Обсуждаются работы Большой и Коробейничевой [17, 18] в которых проведен анализ и дана интерпретация промотирующего действия малых добавок ТМФ в водородное пламя при субатмосферных давлениях. В совместных работах ученых из ИХКГ СО РАН и Ливерморской национальной лаборатории [19, 20] были уточнены и верифицированы детальные химико-кинетические механизмы превращения ТМФ, ДММФ, ДИМФ в пламени. Обсуждаются результаты анализа эффективности рекомбинации Н и ОН в каталитических циклах с участием оксидов и оксикислот фосфора в богатых ($\text{PO}_2 + \text{H} = \text{НОРО} - \text{НОРО} + \text{ОН} = \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) и в бедных ($\text{PO}_2 + \text{ОН} = \text{НОРО}_2 - \text{НОРО}_2 + \text{H} = \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) углеводородных пламенах. Отмечено, что рекомбинация Н и ОН в первом каталитическом цикле протекает более эффективно, чем во втором.

Обсуждаются методика и результаты изучения эффекта добавок ТМФ, ДММФ, триэтилфосфата и ортофосфорной кислоты при их введении в потоки горючего и окислителя на условия гашения пламен на противотоках метана и воздуха [21-22]. Отмечено, что при введении этих веществ в поток воздуха их эффективность выше, чем при введении в поток метана. Обсуждается эффект добавок ДММФ в метановых пламенах на противотоках на распределение концентрации радикала ОН и ее корреляцию с зависимостью величины градиента скорости при гашении пламен при введении добавки ДММФ [15, 23-26].

Отдельно в обзоре литературы обсуждаются исследования и разработки механизмов ингибирования пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [27-30] и ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ [31] в пламенах. Отмечено, что в этих работах состав продуктов горения измерялся либо в пламени при низких давлениях, либо не для всех ключевых продуктов окисления изученных ингибиторов количественно определена их концентрация.

Обсуждается недостаток информации в литературе об исследовании механизма действия в газовой фазе высокомолекулярных бром- и фосфорсодержащие вещества, применяемых в качестве антипиренов для снижения горючести полимерных материалов. Также отмечено, что в настоящее время существует острая необходимость в сокращенных и скелетных механизмах ингибирования и гашения пламен добавками химически активных ингибиторов для проведения расчетов пространственной динамики возникновения, распространения и гашения пожаров.

Рассмотрены работы по применению тонкораспыленной воды для тушения пожаров и растворов соединений различных металлов (Na, K, Rb, Ca, Fe и т.д.) [32] для увеличения эффективности этого метода пожаротушения. Отмечено, что остается необходимость усовершенствования этой технологии путем поиска новых металлсодержащих ингибиторов и производительных методов диспергирования растворов.

Обсуждаются проблемы пожаро- и взрывобезопасности водорода, связанные с широкими концентрационными пределами воспламенения водорода в смеси с воздухом, а также с его способностью истекать с большой скоростью через микротечи и трещины. Отмечено отсутствие в литературе систематических исследований влияния добавок различных инертных и реагирующих газов (включая химически активные ингибиторы горения) при их введении в воздух или топливо на устойчивость горения высокоскоростных микроструй водорода.

Вторая глава является экспериментальной частью, в которой приведено описание объектов исследования; установок для исследования химической структуры пламен методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, микротермопарной методики, стенов для определения скорости распространения пламен предварительно перемешанных смесей, минимальной гасящей концентрации ингибиторов и условий гашения диффузионных пламен. В качестве ингибиторов горения и компонентов огнетушащих смесей в работе изучались различные фосфор-, бром-, йод- и металлсодержащие соединения (Таблица 1).

Таблица 1. Исследуемые ингибиторы и их физические свойства

Формула, название и аббревиатура соединений	T _{кин} [°C] (при давлении [торр])
(CH ₃ O) ₃ PO (триметилфосфат, ТМФ)	197(760)
(CH ₃ O) ₂ P(O)CH ₃ (диметилметилфосфонат, ДММФ)	181(760)
(CF ₃ CH ₂ O) ₃ PO (2,2,2 - трифторэтилфосфат)	187(760)
(HCF ₂ CF ₂ CH ₂ O) ₃ PO	90(0.5)
(C ₃ F ₇ CH ₂ O) ₃ PO	97(2.5)
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)CH ₃	194(760)
(CF ₃ CH ₂ O) ₂ P(O)CH ₃	193(760)
(C ₃ F ₇ CH ₂ O) ₂ P(O)CH ₃	92(9)
(C ₃ F ₇) ₃ PO	144(760)
(CH ₃ O) ₃ P (триметилфосфит)	111(760)
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)H (диэтилфосфонат)	204(760)
(CF ₃ CH ₂ O) ₂ P(O)H	194(760)
(CF ₃ CH ₂ O) ₃ P (2,2,2 - трифторэтилфосфит)	131(760)
(HCF ₂ CF ₂ CH ₂ O) ₃ P	95(3)
Fe(CO) ₅ (пентакарбонил железа)	103(760)
K ₂ PO ₄ (фосфат калия)	>1640(760 *)
CH ₃ COOK (ацетат калия)	>230(760 *)
K ₂ C ₂ O ₄ •H ₂ O (оксалат калия)	>160(760 *)
K ₄ [Fe(CN) ₆] (желтая кровяная соль)	>650(760 *)
CF ₃ Br (трифторбромметан, галон 13B1)	-57.77(760)
CH ₃ I (йодистый метил)	42(760)
F ₆ P ₃ N ₃ (гексафтороциклотрифосфазен, ГФЦФ)	50.9(760)
(C ₆ H ₅) ₃ PO (трифенилфосфиноксид, ТФФО)	360(760)
C ₁₂ H ₁₈ Br ₆ (гексабромциклододекан, ГБЦД)	>220(760 *)
C ₂ H ₅ Br (бромистый этил, БЭ)	38.4(760)
(C ₂ H ₅ O) ₃ PO (триэтилфосфат)	215(760)
(C ₂ H ₅ O) ₃ P (триэтилфосфит)	158(760)
POCl ₃ (оксихлорид фосфора)	105.5(760)
H ₃ PO ₄ (ортофосфорная кислота)	-

* - с разложением

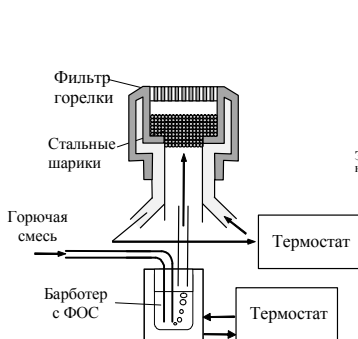


Рисунок 1. Схема плоской горелки и система подачи жидких ФОС в горючую смесь.

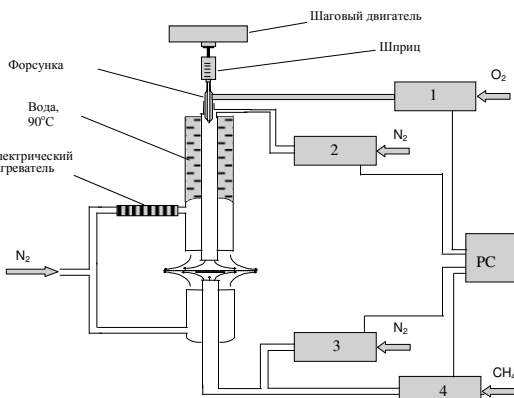


Рисунок 2. Установка для исследования пламени на встречных потоках. 1-4 – регуляторы массового расхода газов.

Для изучения тепловой и химической структуры пламен предварительно перемешанных смесей $H_2/O_2/Ar$, $CH_4/O_2/Ar$, $CO/H_2/O_2/Ar$, $C_3H_8/O_2/Ar$ с добавками ингибиторов использовалась плоская горелка, оборудованная системой подачи добавок жидких ФОС (Рисунок 1). Состав горючих смесей характеризовался коэффициентом избытка топлива $\phi = (C_{топлива}/C_{O_2}) / (C_{топлива}/C_{O_2})^{стех}$, а также долей O_2 в смеси с инертным газом-разбавителем $D = (C_{O_2} / (C_{O_2} + C_{разб})) \cdot 100\%$. Для стабилизации пламен на встречных потоках использовалась горелка, ее конструкция показана на Рисунке 2.

Исследование структуры пламен проводилось на автоматизированном масс-спектрометрическом комплексе с молекулярно-пучковым зондовым отбором пробы [33] (Рисунок 3), в котором применялся квадрупольный масс-спектрометр MS-7302 с модернизированным ионным источником электронного удара с малым разбросом энергии электронов

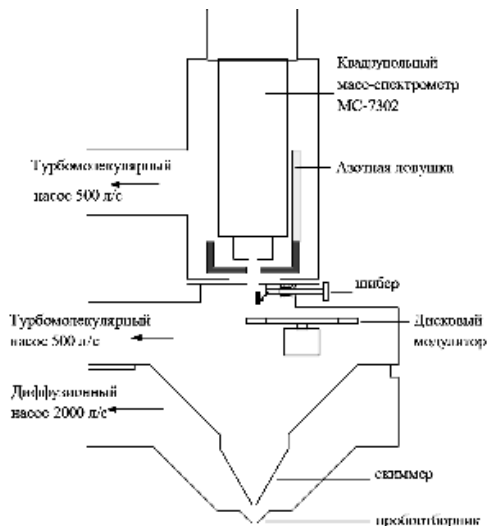


Рисунок 3. Схема установки для исследования структуры газовых пламен методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.

("мягкая" ионизация), составляющим ± 0.25 эВ в диапазоне энергии электронов 8-20 эВ. Значения энергии ионизирующих электронов и потенциалы ионизации для измеряемых в данной работе соединений представлены в Таблице 2.

Пробоотборник ("звуковой" зонд) представлял тонкостенный конус из кварцевого стекла с внутренним углом раствора 40° , диаметром отверстия 0.08 мм и толщиной стенок у отверстия - 0.08 мм. Также

использовались кварцевые микрозонды с углом раствора 20° , диаметром отверстия 0.04 мм и толщиной стенок у отверстия - 0.08 мм. Концентрация соединений в пламени рассчитывалась из соответствующих величин интенсивности пиков масс с помощью калибровочных коэффициентов, которые в случае стабильных газовых компонентов пламени определяли по составу исходной горючей смеси или путем прямой калибровки. В качестве реперного газа использовался аргон. Калибровка по основным фосфорсодержащим продуктам горения ТМФ - PO_2 , PO , $HOPO_2$, $HOPO$ и H_3PO_4 проводилась в бедных ($\varphi = 0.8$) и богатых ($\varphi = 1.2$) пламенах $CH_4/O_2/Ar$ пламенах с добавкой 0.2% об. ТМФ при 1 атм, в которых концентрация этих соединений на расстоянии 5 мм от поверхности горелки совпадает с термодинамически равновесной [19]. Калибровка по концентрации H и OH проводилась в зоне конечных продуктов горения пламени путем расчета концентрации этих веществ на основе принципа детального равновесия по трем быстрым реакциям - $H_2 + OH \leftrightarrow H_2O + H$, $H_2 + O \leftrightarrow H + OH$ и $O_2 + H \leftrightarrow OH + O$ [35] с известной температурной зависимостью констант скорости [36], а также из оцененных конечных концентраций H_2 , O_2 , H_2O и измеренной температуры.

Распределение температуры в пламенах измеряли с помощью Pt-Pt10%Rh микротермопар (диаметром 0.02-0.05 мм) с антикаталитиче-

Таблица 2. Потенциалы ионизации и энергия ионизирующих электронов для измеряемых в пламени веществ.

Вещество	m/e	Потенциал ионизации, эВ	Энергия ионизирующих электронов, эВ	Относительная погрешность измерений концентрации, %
H	1	13.6 ^a	16.2	~50
H ₂	2	15.4 ^a	16.65	~14
CH ₄	15	12.98 ^a	14.35	~14
OH	17	12.9 ^a	16.2	~30
H ₂ O	18	12.6 ^a	16.2	~14
CO	28	14.0 ^a	14.35	~14
O ₂	32	12.07 ^a	18 (14.35)	~14
CO ₂	44	13.79 ^a	17.5 (15.4)	~14
C ₃ H ₈	44(43)	10.94 ^a	12.3	~14
PO	47	8.2 ^a , 8.3 ^o	12.8	~35
PO ₂	63	10.6 ^o	12.8	~35
HOPO	64	10.3 ^o	12.8	~20
HOPO ₂	80	12.4 ^o	14.5	~35
H ₃ PO ₄	98	11.4 ^o	17.5	~35
ТМФ	140	9.76 ^a	20	~35

^a Справочные данные [34].

^o Данные из работы [6].

ским покрытием из SiO_2 (Рисунок 4). Поправку на излучательные потери оценивали по методу Кескена [37], точность измерения температуры составляла ± 40 К.

Эффективность гашения диффузионного пламени на противотоках воздуха и CH_4 добавками различных ингибиторов определялась с помощью горелки на противотоках (Рисунок 2) по зависимости относительного градиента скорости при гашении пламени от концентрации добавки

ингибитора в потоке воздуха. Эффект добавок ингибиторов на концентрационные пределы распространения предварительно перемешанных горючих смесей CH_4 с воздухом также определяли с помощью горелки на противотоках по экстраполяции зависимости градиента скорости потока газов при погасании пламени от коэффициента избытка топлива в горючей смеси к нулевому значению градиента скорости.

Численное моделирование химической структуры и скорости распространения пламен исследованных горючих смесей с добавкой и без добавки ингибиторов проводилось с помощью программы PREMIX из пакета CHEMKIN-II [38], а моделирование структуры и условий погасания диффузионных и предварительно перемешанных пламен на встречных потоках с добавкой и без добавки ингибиторов проводилось с помощью программы OPPDIF из этого же пакета.

Для учета вносимых пробоотборником тепловых возмущений при численном моделировании структуры пламени использовались профили температуры, измеренные в пламени в присутствии пробоотборника на определенном расстоянии между зондом и спаем термопары. Газодинамические возмущения пламени пробоотборником учитывались по методике, предложенной в работе [33]. В исследованных пламенах характерная величина газодинамического сдвига составляет 0.1-0.35 мм.

Нормальная скорость распространения пламен предварительно перемешанных смесей с добавками ингибиторов измерялась двумя методами: 1) горелки Маха-Хейбра [39]; 2) баланса потока тепла на поверхности плоской горелки [40-42] (Рисунок 5). Относительная погрешность измерения нормальной скорости распространения пламени этими методами составляет от $\pm 5\% \div \pm 20\%$ и $\pm 2\%$ соответственно.

Эффективность гашения диффузионного пламени н-гептан/воздух и минимальные гасящие концентрации исследуемых ингибиторов

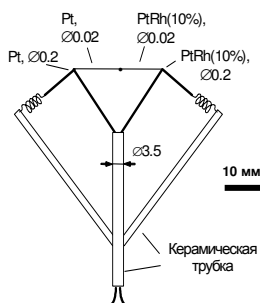


Рисунок 4. Конструкция микротермопары.

определялись методом чашечной горелки, ввод жидких ингибиторов осуществлялся в поток воздуха с помощью пневматической форсунки (Рисунок 6).

Также эффективность пламегасящих композиций на основе ФОС изучалась методом «цилиндра» при измерении времени погасания очага пламени, вводимого в камеру с предварительно подготовленной смесью воздуха и пламегасителя [43].

Кроме этого эффективность ФОС оценивалась по его минимальной концентрации при гашении турбулентного пламени потока пропана при кратковременном (~1 с) введении ингибитора в высокоскоростной турбулентный ($Re \geq 10000$) поток воздуха. Данная система моделирует условия тушения пожара в гондоле авиадвигателя.

Для изучения влияния добавок ингибиторов на условия отрыва пламени микроструй водорода в воздухе использовалась микрогорелка с диаметром стальных сопел от 0.03 до 5 мм (Рисунок 7). Расход водорода через сопло горелки составлял от 5 до 1600 см³/с (при н.у.). Структура пламени струи водорода регистрировалась теневым методом с помощью прибора Тёплера (фотометрический метод), а также с помощью микрозондового отбора пробы и масс-спектрометрического анализа состава газообразных продуктов. Исследуемые вещества (CF₃Br, ТМФ, He, N₂, Ar, CO₂) вводились или в поток H₂, или в воздушный поток, O₂ или CH₄ добавлялись только в поток H₂. Температура металлического сопла измерялась с помощью приваренной к нему микротермопары Pt–Pt10%Rh (0.05 мм).

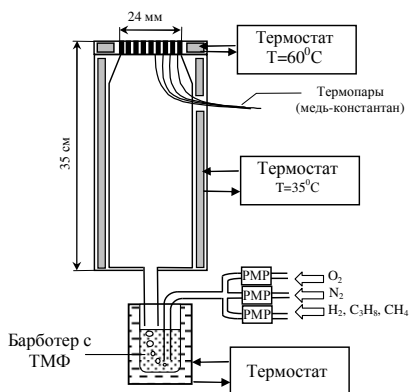


Рисунок 5. Схема установки с плоской горелкой для измерения скорости горения методом баланса потока тепла.

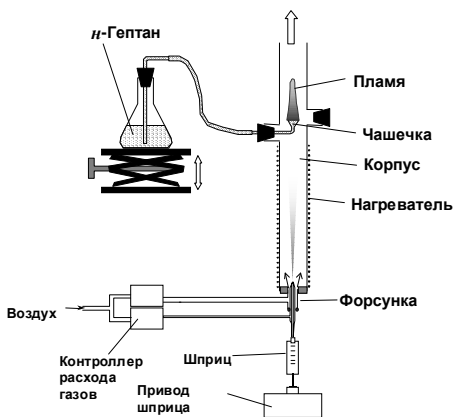


Рисунок 6. Схема чашечной горелки.

В третьей главе представлены результаты экспериментов и численного моделирования химической и тепловой структуры пламен смесей $H_2/O_2/N_2$, $CH_4/O_2/Ar$, $C_3H_8/O_2/Ar$ с добавками ТМФ и $Fe(CO)_5$, а также результаты по влиянию добавок ФОС, $Fe(CO)_5$ и аэрозоля водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ на скорость распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$, $CO/H_2/O_2/N_2$, $CH_4/O_2/N_2$, $C_3H_8/O_2/N_2$. Также в этом разделе приведены результаты разработки и проверки скелетных механизмов ингибирования пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ и $CH_4/O_2/N_2$ с добавками ТМФ.

В пламенах смесей $H_2/O_2/N_2$ богатого ($D=7.7\%$, $\varphi=2$), бедного ($D=20.9\%$, $\varphi=0.47$) и околостехиометрического ($D=9\%$, $\varphi=1.1$) составов без добавки ТМФ результаты измерений профилей концентрации стабильных соединений (O_2 , H_2 , H_2O), атомов Н радикалов ОН с удовлетворительной точностью описываются всеми тремя использованными в этой работе химико-кинетическими моделями окисления водорода и углеводородов [44-46]. Тестирование и анализ модернизированного в данной работе механизма превращения ТМФ было проведено на основе результатов измерения профилей концентрации стабильных соединений (O_2 , H_2 , H_2O , ТМФ), атомов Н радикалов ОН, а также профилей концентрации основных продуктов деструкции ТМФ – $HOPO$ и PO в пламени богатой ($\varphi=1.6$, $D=9\%$) смеси $H_2/O_2/N_2$ с добавкой 0.04% ТМФ.

Численное моделирование структуры пламени с помощью модернизированного механизма [19, 20, 44], в котором были изменены константы скорости трех реакций: $PO(OCH_3)_3 + H = PO(OCH_3)_2(OCH_2) + H_2$, $PO(OCH_3)_2(OCH_2) = PO(OCH_3)_2 + CH_2O$, $PO(OCH_3)_2(OCH_2) + O = PO(OCH_3)_2O + CH_2O$ (Таблица 3) показало, что модернизированная модель превращения ТМФ удовлетворительно описывает эксперимент (Рисунки 8, 9).

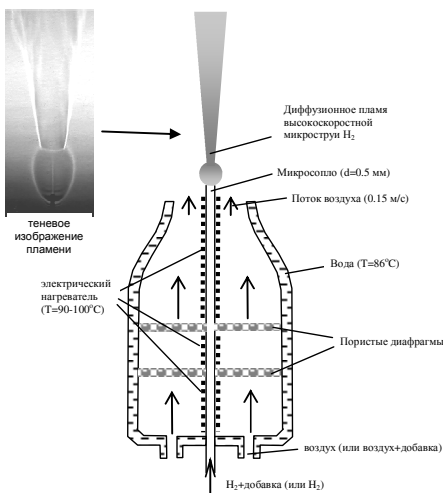


Рисунок 7. Схема горелки для изучения горения микроструй водорода в воздухе и измерения скорости отрыва пламени высокоскоростной микроструи H_2 при введении в нее (или в спутный поток воздуха) добавок различных газов.

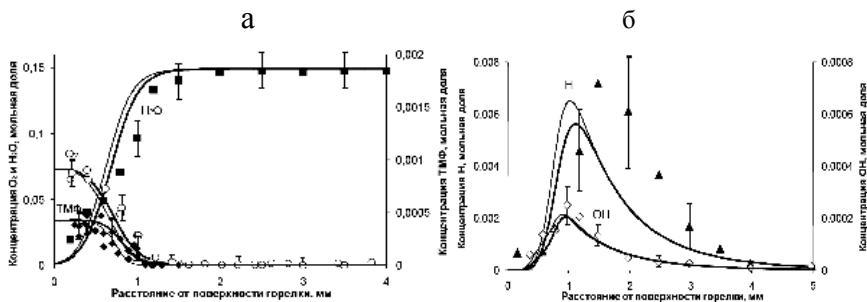


Рисунок 8. Профили концентраций H_2O , O_2 и ТМФ (а) и H , OH (б) в пламени смеси $H_2/O_2/N_2$ $D=9\%$, $\phi=1.6$ с добавкой 0.04% ТМФ. Линии – моделирование с использованием исходного механизма [19, 20, 44] (тонкая линия), и того же механизма с измененными константами скоростей трех реакций (Таблица 3) (жирная линия); символы – результаты измерения методом МПМС.

Как эксперимент, так и численные расчеты показали, что основными фосфорсодержащими продуктами превращения ТМФ в пламени богатой смеси $H_2/O_2/N_2$ (2-15 мм от поверхности горелки) в конечной зоне являются РО и НОРО, а также в этой зоне наблюдается постепенное взаимопревращение РО в НОРО (Рисунок 9). Таким образом, уточнение констант скоростей трех приведенных выше реакций с участием ТМФ и первичных продуктов его превращения позволило добиться хорошего согласия результатов расчета скорости горения и структуры пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ с добавкой ТМФ с экспериментальными данными.

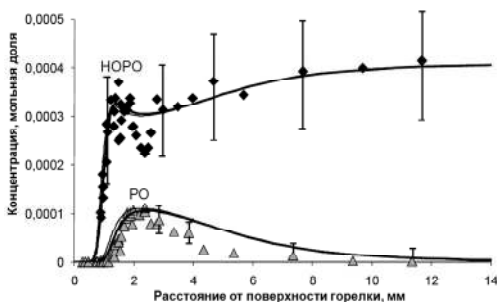


Рисунок 9. Профили концентраций РО и НОРО в пламени смеси $H_2/O_2/N_2$ $D=9\%$, $\phi=1.6$ с добавкой 0.04% ТМФ. Линии – моделирование с использованием исходного механизма [19, 20, 44] (тонкая линия), и того же механизма с измененными константами скоростей трех реакций (жирная линия); символы – результаты измерения методом МПМС.

В пламени смеси $H_2/O_2/Ar$ ($\phi=1.1$, $D=14\%$) без добавки и с добавкой 0.01% об. $Fe(CO)_5$ результаты измерений профилей концентрации стабильных соединений (O_2 , H_2 , H_2O) с хорошей точностью описываются химико-кинетическим механизмом Линтериса и соавт. [47]

для превращения железосодержащих соединений в $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламенах. Данный механизм реакций с удовлетворительной точностью описывает результаты измерений основных железосодержащих продуктов превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в пламени - Fe, FeOH, FeO_2 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Рисунок 10).

Анализ путей превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламени, выполненный на основании результатов численного расчета его структуры, выявил основные стадии превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и образования основных продуктов его распада (Рисунок 11). Согласно этой схеме, высокая ингибирующая эффективность $\text{Fe}(\text{CO})_5$ может быть объяснена существованием нескольких параллельных каталитических циклов рекомбинации H и O с участием оксидов и гидроксидов железа.

Таким образом, в данной работе впервые методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии количественно измерены концентрации основных продуктов окисления $\text{Fe}(\text{CO})_5$ - Fe, FeO_2 , FeOH и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в пламени смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой 0.01% об. $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Это позволило установить, что используемая в данной работе химико-кинетическая модель превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ корректно предсказывает

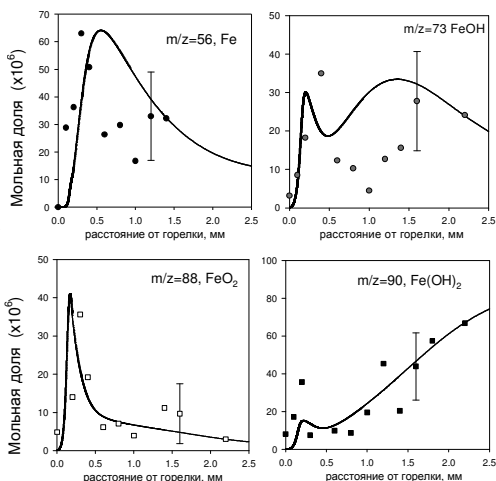


Рисунок 10. Измеренные и рассчитанные профили концентрации Fe, FeOH, FeO_2 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в пламени с добавкой 0.01% об. $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Точки – эксперимент, линия – моделирование.

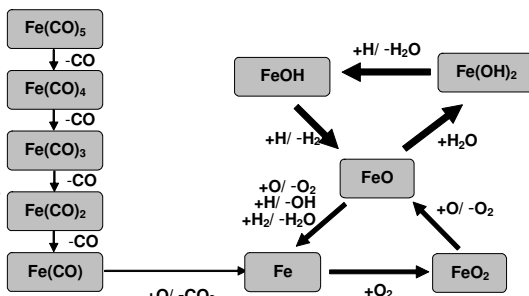


Рисунок 11. Основные пути превращения железосодержащих соединений в пламени с добавкой 0.01% об. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в зоне с максимальной концентрацией атома H (0.3 мм от поверхности горелки). Толщина стрелок пропорциональна потоку веществ в реакциях.

образование FeOH и Fe(OH)_2 в качестве основных конечных продуктов окисления Fe(CO)_5 , а также объясняет присутствие в реакционной зоне атомарного железа образующегося при восстановлении оксидов и гидроксидов железа в реакциях с атомами H и O , а также с H_2 .

Для анализа влияния состава горючей смеси на механизм превращения добавок ФОС в стабилизированных на плоской горелке пламенах предварительно перемешанных горючих смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ бедного ($0.06/0.15/0.79$, $\varphi=0.8$) и богатого ($0.075/0.125/0.80$, $\varphi=1.2$) составов проводились измерения и численный расчет профилей концентраций стабильных

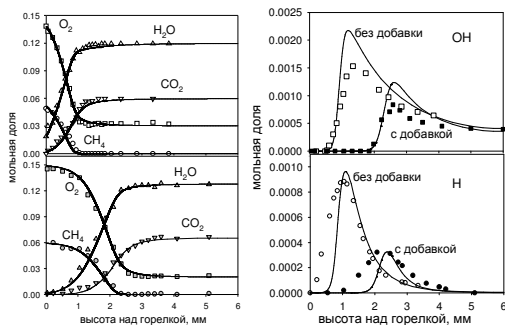


Рисунок 12. Распределение концентраций CH_4 , O_2 , H_2O , и CO_2 (слева) H и OH (справа) в бедном ($\varphi=0.8$) пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ без добавки (светлые символы) и с добавкой 0.22% об. ТМФ (темные символы); символы – эксперимент, линии – численное моделирование.

соединений, радикалов H и OH в этих пламенах без добавки и с добавкой 0.22% ТМФ. Установлено, что в бедном $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламени введение добавки ТМФ уменьшает максимальную концентрацию H и OH в ~ 3 и ~ 2 -2.5 раза соответственно (Рисунок 12). При этом добавка ТМФ практически не влияет на концентрацию H и OH в зоне конечных продуктов горения (4 мм от горелки). Результаты расчета профилей концентрации H и OH в этом пламени с помощью механизмов окисления углеводородов Куррана [44] и превращения ФОС Вестбрука и соавторов [19, 20] удовлетворительно согласуются с экспериментом.

В богатом пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ добавка 0.22% ТМФ в 4-4.5 раза уменьшает концентрацию H в зоне его максимума, а также значительно уменьшает концентрацию H и OH в зоне конечных продуктов горения (на расстоянии 5-6 мм от горелки) (Рисунок 13), что как качественно, так и количественно отличается от эффекта добавки ТМФ в бедном пламени. Таким образом, эффективность ингибирования ТМФ (т.е. уменьшение концентрации H и OH) в богатом пламени существенно выше, чем в бедном. Также необходимо отметить, что полученные результаты измерения профилей концентрации H и OH в $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламенах являются прямым и непосредственным подтверждением цепного разветвленного механизма горения метана и других углеводородов при атмо-

сферном и повышенных давлениях, как это происходит в водородо-кислородных смесях.

Согласно полученным данным, максимальная концентрация Н и ОН в зоне основных химических превращений в метано-кислородном пламени на несколько порядков выше термодинамически равновесной концентрации этих соединений при температуре, соответствующей конечной зоне горения, что возможно лишь в случае цепного механизма окисления метана. Ранее в работах Азатяна и соавт. [48-50] элементарные химические реакции ключевых радикалов изучались по измерению эффективных параметров исследуемой системы, в то время как в представленной работе на основе идентификации и количественного измерения концентрация Н и ОН в зоне основных химических превращений получена детальная информация для проверки и уточнения детальной кинетики элементарных химических реакций.

Измерение и расчет профилей концентраций фосфорсодержащих соединений - PO , PO_2 , НОРО , НОРО_2 , $(\text{НО})_3\text{PO}$ в пламенах бедных и богатых смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ с добавкой 0.22% ТМФ показал, что изменение стехиометрического состава горючей смеси кардинально влияет на соотношение концентраций различных фосфорсодержащих соединений в зоне конечных продуктов горения (Рисунок 14). В бедном пламени почти 85% всего фосфора содержится в НОРО_2 . Также в бедном пламени в конечных продуктах присутствует небольшое количество ортофосфорной кислоты $(\text{НО})_3\text{PO}$. В то же время в богатом пламени основным фосфорсодержащим компонентом (~75% от всех фосфорсодержащих веществ) является НОРО , а ортофосфорная кислота присутствует только в небольших количествах в зоне основных реакций и полностью отсутствует в конечных продуктах. Схожая тенденция изменения состава фосфорсодержащих соединений в зоне конечных продуктов горения при варьировании соотношения топливо/окислитель

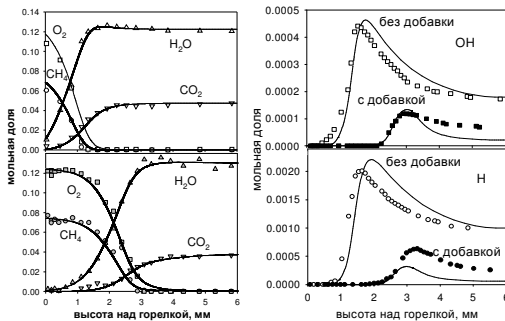


Рисунок 13. Распределение концентраций CH_4 , O_2 , H_2O , и CO_2 (слева) Н и ОН (справа) в богатом ($\varphi=1.2$) пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ без добавки (светлые символы) и с добавкой 0.22% об. ТМФ (темные символы); символы – эксперимент, линии – численное моделирование.

наблюдается и в случае пламен смесей $C_3H_8/O_2/Ar$ с добавкой 0.12% ТМФ. В бедном ($\varphi=0.9$) пламени $C_3H_8/O_2/Ar$ основным фосфорсодержащим соединением в конечной зоне горения является $HOPO_2$, а в богатом ($\varphi=1.2$) пламени - $HOPO$. Эти наблюдения показали, что состав продуктов превращения ФОС в зоне конечных продуктов горения определяется в основном соотношением топливо/окислитель и долей разбавителя в исходной горючей смеси и практически не зависит от вида топлива.

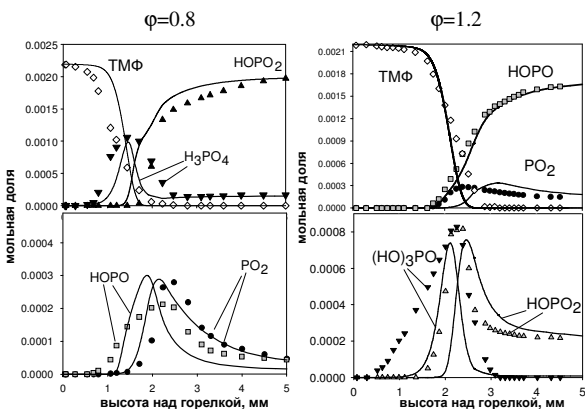


Рисунок 14. Распределение концентраций ТМФ и фосфорсодержащих продуктов его превращения в пламени бедной (слева) и богатой (справа) смеси $CH_4/O_2/Ar$ с добавкой 0.22% об. ТМФ; символы – эксперимент, линии – численное моделирование.

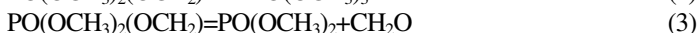
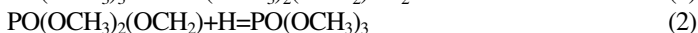
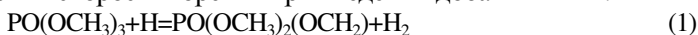
Так как в пламени все ФОС превращаются в конечном итоге в оксиды и оксикислоты фосфора, то их эффект на распределение концентрации Н и ОН ожидается близким. Это предположение подтверждено экспериментами, в которых в богатое метано-воздушное пламя вводились пары высокомолекулярных ингибиторов - трифенилфосфиноксида (ТФФО) и гексабромциклододекана (ГБЦД), применяемых как антипирены для снижения горючести полимерных материалов. Измерения показали, что при одинаковой концентрации этих добавок, ТФФО уменьшает максимальную и конечную концентрацию Н в ~ 2.6 и ~ 2.8 раза соответственно, а ГБЦД уменьшает максимальную и конечную концентрацию Н в ~ 2 раза. Таким образом, это показывает, что фосфорсодержащие антипирены более эффективно влияют на реакции в газовой фазе, чем бромсодержащие.

Сопоставление результатов численного моделирования и измерения скорости распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ с добавкой 0.04 % ТМФ и различным разбавлением ($D=7.7, 9$ и 10 %) показало, что результаты расчетов с использованием детальных химико-кинетических механизмов реакций окисления водорода, углеводородов и ФОС [19, 20, 44, 45] удовлетворительно согласуются с экспериментом только в случае относительно высокой концентрации кислорода ($D=10$ %), а для

пламен с $D=7.7$ и 9 % модель дает заметно завышенные величины скорости горения в диапазоне $\varphi=1.3-2.8$ (Рисунок 15).

Анализ коэффициентов чувствительности скорости распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ ($D=7.7, 9$ и 20.9 %) с добавкой 0.04% ТМФ к кон-

стантам скорости элементарных реакций в механизме окисления водорода и ТМФ позволил установить, что реакции ТМФ и его первичного продукта превращения $PO(OCH_3)_2(OCH_2)$ играют заметную роль в уменьшении скорости горения при введении добавки ТМФ:



При увеличении D от 7.7% до 20.9%, коэффициенты чувствительности элементарных реакций (2) и (3) уменьшились в 8 и 20 раз, соответственно, что в несколько раз больше, чем изменение коэффициентов чувствительности для реакций разветвления $H+O_2=O+OH$. Таким образом, ингибирующий эффект ТМФ при его введении в пламена $H_2/O_2/N_2$ возрастает с уменьшением доли кислорода в искусственном воздухе (N_2+O_2), так как при этом скорость рекомбинации H, OH, O в реакциях с фосфорсодержащими продуктами превращения ТМФ увеличивается намного сильнее, чем скорость их образования в реакциях разветвления цепей. В то же время расчеты показывают, что в пропановоздушных пламенах вклад реакций (1-3) в общий ингибирующий эффект добавки ТМФ составляет меньше 0.2%, т.е. практически отсутствует.

Поскольку для констант скорости элементарных реакций (1-3) выполнялись только теоретические оценки [16], то для согласования результатов измерений скорости распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ с добавкой ТМФ и данных численных расчетов была проведена опти-

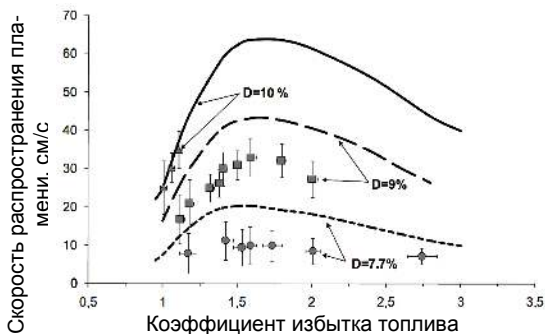


Рисунок 15. Зависимости скорости распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$, $D=7.7, 9$ и 10 % с добавкой 0.04% ТМФ от коэффициента избытка горючего φ ($p=1$ атм. $T_0=35^\circ C$). Символы – измерения методом баланса потока тепла на поверхности горелки; линии – моделирование по механизму [19, 20, 44].

мизация значений пре-
дэкспонентов констант
скоростей этих реакций
(Таблица 3). Это позво-
лило с удовлетворитель-
ной точностью описать
экспериментальные дан-
ные по влиянию ТМФ на
скорость распро-
странения пламен смесей
 $H_2/O_2/N_2$ с различной
степенью разбавления
(Рисунок 16).

При этом резуль-
таты численного моде-
лирования скорости рас-
пространения пламени
околостехиометрической
($\phi=1.1$) метано-
воздушной смеси с до-
бавкой 0.06% ТМФ, по-
лученные с использова-
нием исходного [19, 20,
44] и модифицирован-
ного механизма отлича-
ются между собой не бо-
лее чем на 0.2%. Таким
образом, описанная вы-
ше модификация меха-
низма позволяет более точно предсказывать скорость распространения
пламен как для углеводородо- так и водородо-кислородных смесей с до-
бавками ТМФ в широком диапазоне коэффициентов избытка топлива.

Таблица 3. Стадии первичных превращений ТМФ в пламени, имеющие наи-
большее влияние на скорость распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$.

Реакция	A [16]	A ОПТИМИЗИР.
$PO(OCH_3)_3 + H = PO(OCH_3)_2(OCH_2) + H_2$	2.2×10^9	4.4×10^9
$PO(OCH_3)_2(OCH_2) = PO(OCH_3)_2 + CH_2O$	2.0×10^{13}	2.0×10^{12}
$PO(OCH_3)_2(OCH_2) + O = PO(OCH_3)_2O + CH_2O$	5.0×10^{13}	1.0×10^{13}

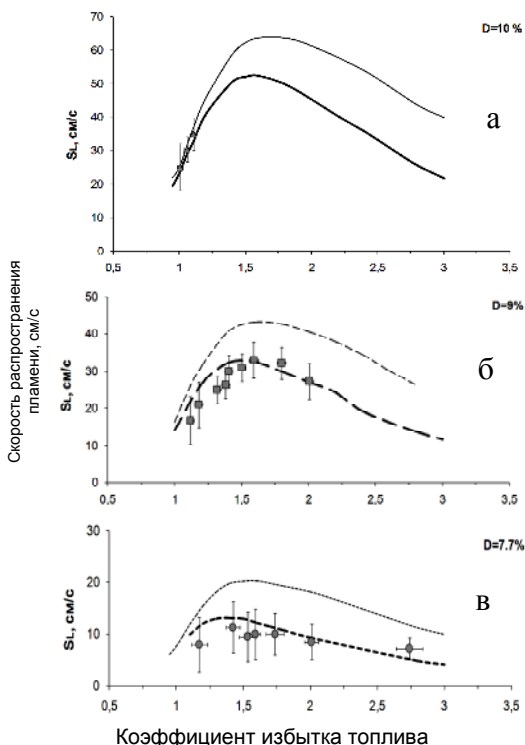


Рисунок 16. Скорость распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ с добавкой 0.04% ТМФ при $D=10\%$ (а) 9% (б) и 7.7% (в) ($p=1$ атм. $T_0=35^0C$). Символы – измерения методом баланса потока тепла на поверхности горелки; линии – расчет с помощью исходного [19, 20, 44] (тонкие линии) и измененного (толстые линии) механизма.

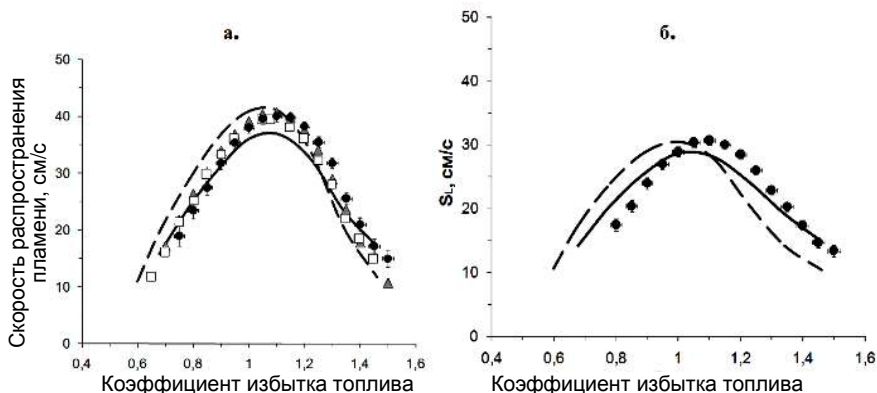


Рисунок 17. Зависимость скорости распространения пламени от состава метано-воздушной смеси без добавки (а) и с добавкой 0.06 % ТМФ ($p=1$ атм. $T_0=35^{\circ}\text{C}$). Сплошные и пунктирные линии – расчет по механизмам [19, 20, 44] и [19, 20, 46], соответственно; кружки – измерения методом баланса потока тепла на поверхности горелки; квадраты и треугольники – литературные данные [54] и [55], соответственно.

По результатам измерений и расчета скорости распространения пламен смесей $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\text{H}_2/\text{CO}=5/95$), было установлено, что механизм ингибирования пламен синтез-газ/воздух соединениями фосфора связан со снижением скорости реакции $\text{CO}+\text{OH}\rightarrow\text{CO}_2+\text{H}$. Несмотря на имеющиеся различия в химии горения водорода и синтез-газа, в целом наблюдается сходство в тенденциях изменения эффективности ингибирования в зависимости от коэффициента избытка горючего. В пламенах синтез-газа и водорода [51,52] эффективность ингибирования практически монотонно возрастает с увеличением ϕ .

При введении добавки 0.06 % ТМФ в пламена смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($D=20.9\%$) наблюдается заметное уменьшение скорости их распространения, моделирование удовлетворительно описывает результаты экспериментов в диапазоне $\phi=0.6-1.5$ (Рисунок 17). Расчет скорости распространения для этого пламени проводился с помощью двух механизмов, состоящих из подмеханизмов для окисления легких углеводородов Куррана [44] и GRI 3.0 [46], соответственно, и подмеханизма деструкции ФОС Коробейничева, Вестбрука и сотр. [19, 20]. Эффективность действия добавки ТМФ, выраженная как относительное уменьшение скорости распространения пламен $\text{CH}_4/\text{воздух}$ $F=(S_{L0}-S_L)/S_{L0}$ при введении добавки ТМФ как в эксперименте, так и по данным расчета имеет выраженный максимум при $\phi=1.2-1.3$ и резко уменьшается в более богатых пламенах (Рисунок 18).

Добавка 0.06 % ТМФ в пламена смесей C_3H_8 /воздух в диапазоне коэффициентов избытка топлива $\varphi=0.6-1.6$ действует аналогично случаю для метано-воздушных пламен. Расчет по механизму [19, 20, 44] удовлетворительно описывает данные эксперимента, а зависимость эффективности действия добавки ТМФ на снижение скорости горения смеси C_3H_8 /воздух от коэффициента избытка топлива также имеет характерный максимум при $\varphi=1.2-1.3$ и резкий спад в богатых пламенах. Общие тенденции влияния добавки ФОС

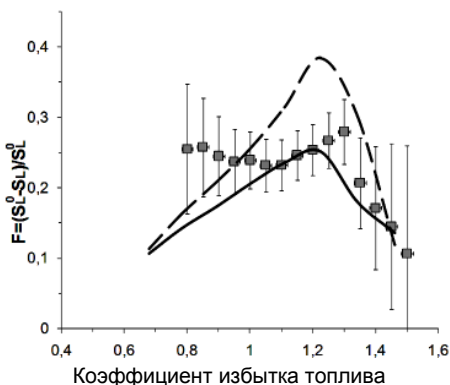


Рисунок 18. Зависимость эффективность действия добавки 0.06 % ТМФ на скорость распространения пламен от коэффициента избытка топлива в смеси $C_3H_8/O_2/N_2$ ($D=20.9\%$). Сплошные и пунктирные линии – расчет по механизмам [19, 20, 44] и [19, 20, 46], соответственно; символы – эксперимент.

на метано- и пропано-воздушные пламена позволяют выявить общие закономерности образования оксидов фосфора и оксикислот в зависимости от φ . Анализ зависимости относительного вклада реакций от φ показал, что в богатых пламенах пропано-воздушных смесей с добавкой ТМФ более важную роль имеет реакция $HOPO+OH=PO_2+H_2O$. Характерно, что данная реакция отвечает за резкое уменьшение эффективности ингибирования в пламенах с $\varphi>1.3$, так как зависимость относительного вклада этой реакции в общий ингибирующий эффект коррелирует с зависимостью эффективности действия ТМФ на скорость распространения пламени смеси C_3H_8 /воздух/ТМФ. Эти зависимости имеют локальный максимум в пламенах с коэффициентом избытка топлива $\varphi \sim 1.3$.

Численное моделирование химической структуры свободно распространяющегося пламени пропано-воздушной смеси с добавкой ТМФ показало, что зависимость эффективности ингибирования от коэффициента избытка топлива φ хорошо коррелирует с зависимостью изменения величин максимальных концентраций Н и ОН в пламени от φ . Уменьшение ингибирующего эффекта ТМФ в пламени углеводородо-воздушных смесей с ростом коэффициента избытка топлива в диапазоне $\varphi=1.3-1.6$ связано с увеличением концентраций фосфорорганических веществ, являющихся продуктами неполного окисления ТМФ, таких

как CH_3PO , CH_3PO_2 , CH_3PO , CH_3PO_2 , CH_2OPO_2 и т.п. которые имеют низкую каталитическую эффективность в реакционных циклах рекомбинации H и OH, поэтому образование таких "малоактивных" фосфорсодержащих веществ уменьшает концентрацию HOPO , HOPO_2 , PO_2 , PO , что выражается в снижении общего ингибирующего эффекта добавки ТМФ.

Путем измерения зависимости скорости распространения пламени стехиометрической C_3H_8 /воздух смеси от концентраций добавок различных ФОС установлено, что все изученные ФОС (Таблица 1), в расчете на моль газообразного вещества, примерно одинаково уменьшают скорость горения пропана (Рисунок 19). Этот результат является определяющим в обосновании возможности поиска эффективных смесевых пламегасителей на основе различных ФОС, перспективных для практического применения.

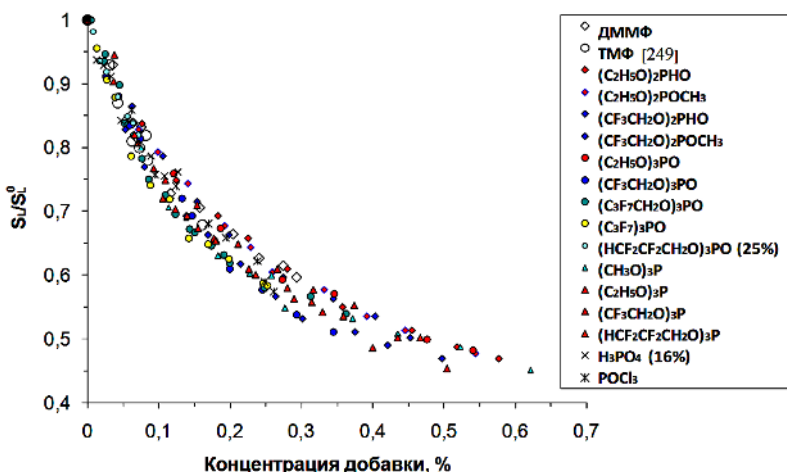


Рисунок 19. Зависимость скорости распространения пламени стехиометрической смеси C_3H_8 /воздух от концентраций добавки различных ФОС, нормированная на величину скорости распространения этого пламени без добавки ФОС ($p=1$ атм, $T_0=95^\circ\text{C}$).

Помимо фосфорсодержащих ингибиторов горения высокую эффективность имеют многие соединения щелочных металлов. Измерения скорости распространения пламен бедных, стехиометрических и богатых смесей CH_4 /воздух от концентрации добавки паров воды или добавки аэрозоля 1,2% водного раствора желтой кровяной соли ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) показали, что добавка аэрозоля 1,2% водного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в более чем в 3 раза сильнее уменьшает скорость распро-

странения метано-воздушного пламени, чем добавка эквивалентного количества паров чистой воды (Рисунок 20). Дополненный реакциями превращений калий-содержащих соединений [53] химико-кинетический механизм окисления природного газа [46] только качественно описывает эффект добавки аэрозоля 1.2% водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ на скорость распространения пламени в стехиометрической метано-воздушной смеси, в эксперименте скорость распространения стехиометрического пламени $CH_4/воздух$ уменьшается в 1.7 раза сильнее, чем предсказывает модель. Это расхождение может быть связано как с протеканием гетерогенных реакций на поверхности частиц, так и с образованием других активных продуктов превращения $K_4[Fe(CN)_6]$ в пламени (например, оксидов железа), поскольку эти факторы не учтены в использованной модели реакций.

Измерения скорости распространения пламен от коэффициента избытка горючего для смесей $H_2/O_2/N_2$ с добавкой паров воды и растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ показали, что ингибирующая эффективность добавки аэрозоля $K_4[Fe(CN)_6]$ в пламени $H_2/O_2/N_2$ уменьшается с увеличением ϕ (Рисунки 21, 22). Таким образом, в метано- и водородо-воздушных пламенах с добавкой аэрозоля $K_4[Fe(CN)_6]$ наблюдается одинаковая тенденция - эффект добавки наиболее сильный в бедных и значительно уменьшается при переходе от бедных к стехиометрическим и богатым.

В данной работе разработаны и протестированы несколько скелетных механизмов различной сложности для описания ингибирующего действия добавки ТМФ в водородо-воздушных и метано-воздушных

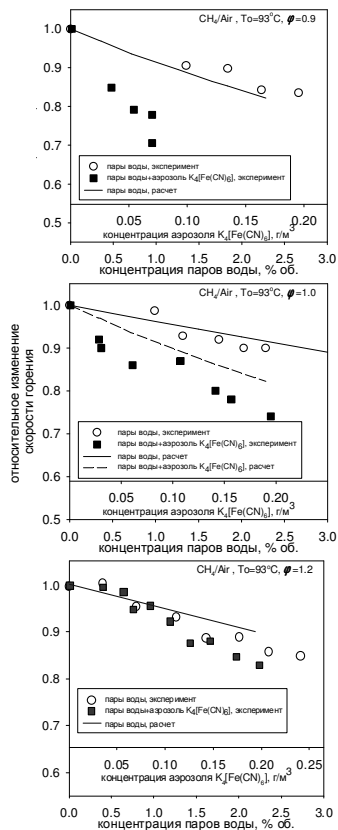


Рисунок 20. Измеренная (символы) и расчетная (линии) зависимость относительного изменения скорости распространения бедного ($\phi=0.9$) стехиометрического ($\phi=1.0$) и богатого ($\phi=1.2$) пламени $CH_4/воздух$ от концентрации добавки паров воды или аэрозоля 1.2% водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$, $T_0=93^\circ C$.

пламенах. Наиболее простой вариант скелетного механизма ингибирования пламени $H_2/O_2/N_2$ добавками паров ТМФ включает в себя 13 реакций окисления водорода из работы [56], а также реакции $(CH_3O)_3PO + H = (CH_2O)(CH_3O)_2PO + H_2$ и $(CH_2O)(CH_3O)_2PO + H = (CH_3O)_3PO$ с константами скорости $k_1 = 4.4 \times 10^9 T^{1.5} e^{-3606/T}$ и $k_2 = 1.5 \times 10^{14} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ соответственно, обеспечивающие каталитический цикл рекомбинации атомов водорода и регенерации ТМФ. Этот вариант скелетного механизма обеспечивает удовлетворительное согласие скорости распространения пламени $H_2/O_2/N_2$ с добавками ТМФ с экспериментом и с расчетом по полному механизму, а также удовлетворительно предсказывает минимальную гасящую концентрацию ТМФ для $H_2/O_2/N_2$ пламен с $\phi = 1, 1.5$ и 2.5 . Таким образом, данный скелетный механизм пригоден для численных расчетов гашения пламени водородо-воздушных смесей составами на основе ФОС. Второй вариант скелетного механизма ингибирования пламен смесей $CH_4/\text{воздух}$ с добавкой ТМФ включает 23 элементарных стадии для 18 соединений, из которых 3 являются фосфорсодержащими веществами - PO_2 , $НОРО$, $НОРО_2$ (Таблица 4). Этот вариант механизма удовлетворительно описывает измерения скорости распространения пламен смесей $CH_4/O_2/N_2$ с добавкой ТМФ в диапазоне $\phi = 0.7 \div 1$.

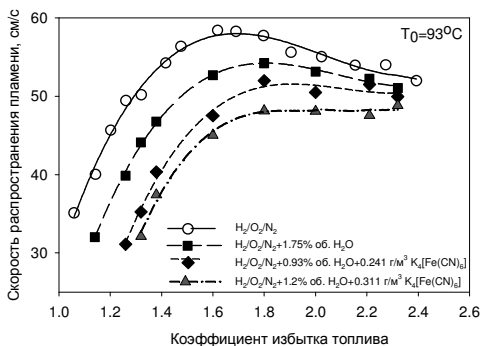


Рисунок 21. Зависимость скорости распространения пламени $H_2/O_2/N_2$ ($D=0.077$) от коэффициента избытка топлива в горючей смеси без добавки (кружки), с добавкой паров воды (квадраты) и с добавкой аэрозоля 1% водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ (ромбы и треугольники), $T_0=93^\circ C$.

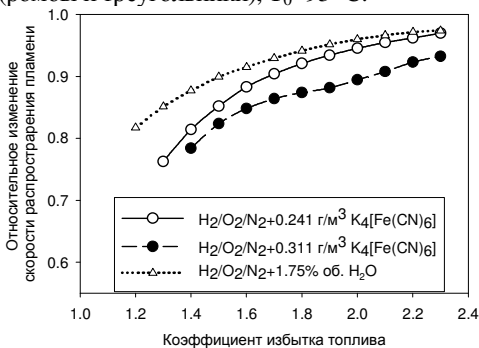


Рисунок 22. Зависимость относительного изменения скорости распространения пламени $H_2/O_2/N_2$ от коэффициента избытка топлива в горючей смеси при различной концентрации паров воды (треугольники) и аэрозоля $K_4[Fe(CN)_6]$ (темные и светлые кружки), $T_0=93^\circ C$.

Таблица 4. Скелетный механизм ингибирования пламен смесей $\text{CH}_4/\text{воздух}$ добавками паров ТМФ. ($k=A T^b \exp^{-E/RT}$)

№	Реакция	A	b	E
1	$\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$	6.73×10^{15}	-0.5	16670
2	$\text{O}+\text{H}_2=\text{H}+\text{OH}$	5.06×10^7	2.7	6290
3	$\text{H}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{H}$	1.17×10^8	1.5	3457,4
4	$\text{OH}+\text{OH}=\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	3.35×10^4	2.4	-1927
5	$\text{H}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}+\text{M}$	1.80×10^{12}	-2.0	0
6	$\text{H}+\text{O}_2+\text{M}=\text{HO}_2+\text{M}$	5.00×10^{17}	-0.8	0
7	$\text{HO}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{O}_2$	4.48×10^{13}	0	1068
8	$\text{HO}_2+\text{H}=\text{OH}+\text{OH}$	6.00×10^{13}	0	295
9	$\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$	1.80×10^7	1.9	-1160
10	$\text{HCO}+\text{M}=\text{H}+\text{CO}+\text{M}$	1.00×10^{14}	0	15540
11	$\text{HCO}+\text{H}=\text{CO}+\text{H}_2$	1.11×10^{14}	0	0
12	$\text{H}+\text{CH}_3+\text{M}=\text{CH}_4+\text{M}$	2.00×10^{24}	-3.0	0
13	$\text{H}+\text{CH}_4=\text{CH}_3+\text{H}_2$	6.60×10^8	1.6	10840
14	$\text{O}+\text{CH}_4=\text{OH}+\text{CH}_3$	1.02×10^9	1.5	8600
15	$\text{OH}+\text{CH}_4=\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	1.00×10^8	1.6	3120
16	$\text{CH}_3+\text{HCO}=\text{CH}_2+\text{CO}$	2.65×10^{13}	0	0
17	$\text{O}+\text{CH}_4=\text{H}+\text{CH}_2\text{O}$	5.06×10^{13}	0	0
18	$\text{O}+\text{CH}_4=\text{H}+\text{H}_2+\text{CO}$	3.37×10^{13}	0	0
19	$\text{H}+\text{CH}_2\text{O}=\text{HCO}+\text{H}_2$	5.74×10^7	1.9	2742
20	$\text{PO}_2+\text{OH}+\text{M}=\text{HOPO}_2+\text{M}$	1.60×10^{24}	-2.3	285
21	$\text{HOPO}+\text{OH}=\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}$	3.72×10^{15}	-0.2	3200
22	$\text{HOPO}_2+\text{H}=\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}$	5.16×10^{19}	-1.8	10726
23	$\text{PO}_2+\text{H}+\text{M}=\text{HOPO}+\text{M}$	9.00×10^{25}	-2.0	645

Единицы – моль-см-с; E – кал/моль.

Третий, наиболее полный вариант скелетного механизма включает 22 необратимые реакции с участием ТМФ и продуктами его превращения, который в зависимости от типа системы комбинируется с механизмом окисления соответствующего топлива (Таблица 5). Данный вариант скелетного механизма с удовлетворительной точностью описывает измерения скорости распространения пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/\text{воздух}$,

Таблица 5. Скелетный механизм ингибирования пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ и $\text{CH}_4/\text{воздух}$ добавкой ТМФ. ($k=A T^b \exp^{-E/RT}$)

№	Реакция	A	b	E
1	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2+\text{H}=\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_3)+\text{H}_2$	2.20×10^7	1.5	7140
2	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_3)+\text{H}=\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$	1.50×10^{14}	0.0	0
3	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_3)=\text{PO}(\text{OCH}_3)_2+\text{CH}_2\text{O}$	2.00×10^{12}	0.0	38950
4	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2=\text{CH}_3\text{OPO}_2+\text{CH}_3$	4.00×10^{13}	0.0	36000
5	$\text{CH}_3\text{OPO}_2+\text{H}=\text{CH}_2\text{OPO}_2+\text{H}_2$	7.20×10^8	1.5	4860
6	$\text{CH}_3\text{OPO}_2+\text{OH}=\text{CH}_2\text{OPO}_2+\text{H}_2\text{O}$	3.60×10^6	2.0	-1000
7	$\text{CH}_2\text{OPO}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{PO}_2$	2.00×10^{13}	0.0	21000
8	$\text{PO}_2+\text{OH}+\text{M}=\text{HOPO}_2+\text{M}$	1.60×10^{24}	-2.3	285
9	$\text{HOPO}+\text{O}+\text{M}=\text{HOPO}+\text{M}$	1.20×10^{27}	-3.0	2040
10	$\text{HOPO}_2+\text{H}=\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}$	5.16×10^{19}	-1.8	10726
11	$\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{HOPO}_2+\text{H}$	3.56×10^{10}	0.4	18568
12	$\text{PO}_2+\text{H}+\text{M}=\text{HOPO}+\text{M}$	5.36×10^{24}	-2.0	645
13	$\text{HOPO}+\text{H}=\text{H}+\text{PO}_2$	1.00×10^{13}	0.0	11000
14	$\text{H}_2+\text{PO}_2=\text{HOPO}+\text{H}$	7.18×10^8	1.2	21409
15	$\text{HOPO}+\text{O}=\text{OH}+\text{PO}_2$	1.00×10^{13}	0.0	0
16	$\text{HOPO}+\text{OH}=\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}$	1.80×10^6	2.0	-1500
17	$\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{HOPO}+\text{OH}$	1.14×10^7	2.8	24539
18	$\text{PO}+\text{OH}=\text{H}+\text{PO}_2$	1.00×10^{13}	0.0	0
19	$\text{H}+\text{PO}_2=\text{PO}+\text{OH}$	2.09×10^{17}	-0.9	19692
20	$\text{PO}+\text{O}_2=\text{PO}_2+\text{O}$	1.00×10^{12}	0.0	0
21	$\text{HOPO}+\text{H}=\text{H}+\text{O}+\text{PO}$	3.00×10^{12}	0.0	8300
22	$\text{H}_2\text{O}+\text{PO}=\text{HOPO}+\text{H}$	9.10×10^5	1.7	14647

Единицы – моль-см-с; E – кал/моль.

синтез-газ/воздух с добавкой ТМФ при атмосферном давлении, профили концентрации Н и ОН, РО и НОРО в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с $\phi = 1.6$, $D = 0.09$ с добавкой 0.04% ТМФ при 1 атм, и профили концентраций НОРО_2 , НОРО , РО_2 в богатом ($\phi=1.2$) и бедном ($\phi=0.8$) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламени с добавкой 0.22% ТМФ и может использоваться для численного моделирования процесса тушения пожаров различных углеводородов и твердых топлив с помощью ФОС.

В четвертой главе описаны результаты по влиянию добавок ФОС на структуру и условия погасания диффузионного пламени на противотоках смесей CH_4/N_2 и O_2/N_2 , на концентрационные пределы распространения пламен в предварительно перемешанных смесях $\text{CH}_4/\text{воздух}$, на условия гашения пламени н-гептана в спутном потоке воздуха и в замкнутом объеме, на условия гашения турбулентного пламени пропана.

В пламени на противотоках смесей CH_4+N_2 (0.2/0.8) и O_2+N_2 (0.4/0.6), стабилизированном на противоточной горелке, введение добавки 0.2% ТМФ в поток окислителя не влияет на профили концентрации стабильных соединений, однако концентрация Н и ОН уменьшается на ~38 % и 45 % соответственно по сравнению с их концентрацией в пламени без добавки (Рисунок 23). Результаты моделирования структуры этого пламени с использованием механизма [46, 19, 20] удовлетворительно описывают изменение профиля концентрации Н при введении добавки ТМФ, а так же согласуются с измеренными профилями концентрации РО, РО_2 , НОРО , НОРО_2 (Рисунок 24). Полученные результаты показывают, что добавка 0.2% ТМФ в поток окислителя уменьшает максимальные концентрации радикалов Н и ОН в зоне горения, основным фосфорсодержащим компонентом в зоне пламени с избытком окислителя является НОРО_2 , а в зоне с избытком топлива – НОРО .

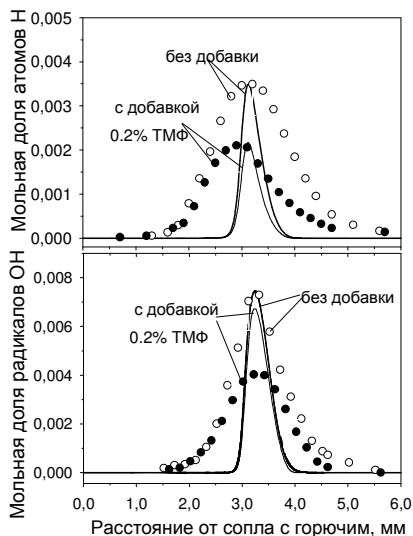


Рисунок 23. Зависимость концентрации атомов Н и радикалов ОН в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2-\text{O}_2/\text{N}_2$ без добавки и с добавкой 0.2% ТМФ. Символы - измерения с помощью метода МПМС при $r=3.3$ мм, линии – моделирование.

Установлено, что все исследованные ФОС в диффузионном противоточном пламени $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ (0.2/0.8-0.4/0.6) при их введении в поток окислителя (смесь O_2+N_2) одинаково уменьшают градиент скорости при его гашении по сравнению с его значением при гашении пламени без добавки (Рисунок 25).

Таким образом, эффективность исследованных ФОС как пламегасителей примерно одинакова и в ~ 7 раз выше, чем CF_3Br , но ниже, чем $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Механизмы пре-

вращения ФОС [19, 20, 57], адаптированные для описания скорости и структуры предварительно перемешанных пламен с добавками паров ФОС, позволяют с удовлетворительной точностью описать результаты измерений условий гашения пламен на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ с добавкой ТМФ. Анализ чувствительности показал, что в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ с добавкой ТМФ реакция $\text{H}+\text{PO}_2+\text{M}=\text{НОРО}+\text{M}$ дает основной вклад в ингибирующий эффект.

Экспериментально и путем численных расчетов показано, что добавки ТМФ заметно уменьшают концентрационные пределы распространения пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ (Рисунок 26). Эффект добавки ТМФ на

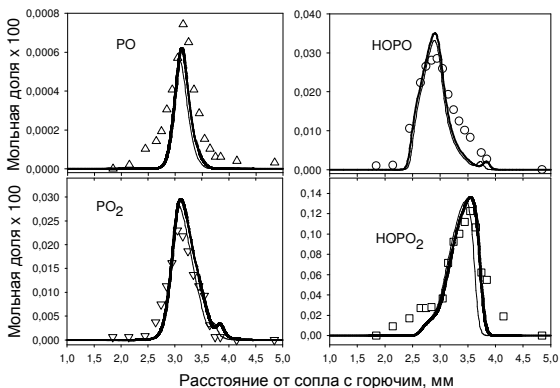


Рисунок 24. Распределение концентрации PO , PO_2 , НОРО , НОРО_2 в диффузионном пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ с добавкой 0.22% ТМФ; символы – эксперимент, толстые линии – результаты расчета в случае поршневого потока, тонкие – для потенциального течения.

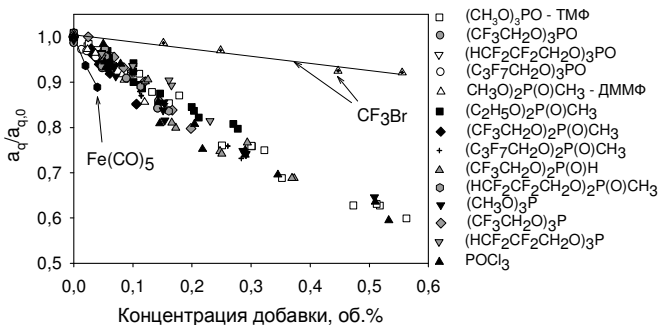


Рисунок 25. Экспериментальные зависимости нормированного градиента скорости при погашении пламени a_q/a_{q0} от концентрации добавки ингибиторов.

нижний и верхний концентрационные пределы для смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ практически одинаков, однако механизм [19, 20, 46] лучше согласуется с измерениями для нижнего концентрационного предела, чем для верхнего (богатого).

Установлено, что эффективность гашения диффузионного пламени н-гептана в спутном потоке воздуха для исследуемых ФОС в 1.8-2.3 раз выше, чем CF_3Br (Рисунок 27).

Наиболее эффективным пламегасителем из ФОС в расчете на объемную концентрацию паров является $[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}(\text{O})\text{CF}_3$, а также (в порядке уменьшения МГК)

$[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_3\text{P}$, $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CF}_3$, $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$, $[(\text{CF}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$.

Полученные результаты так же показали, что в смесях ФОС+ CO_2 наблюдается нелинейная зависимость минимальной гасящей концентрации от доли ФОС в них (синергетический эффект), поэтому такие смеси наиболее перспективны для практического применения.

Измерения минимальной гасящей концентрации аэрозоля вод-

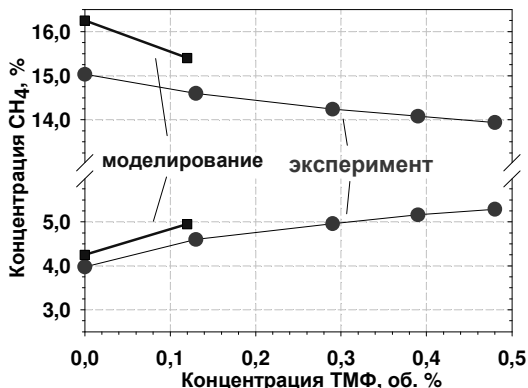


Рисунок 26. Зависимости верхнего и нижнего концентрационных пределов распространения пламени в метановоздушной смеси от концентрации добавки ТМФ, полученные в эксперименте и рассчитанные методом численного моделирования структуры пламени на противотоках.

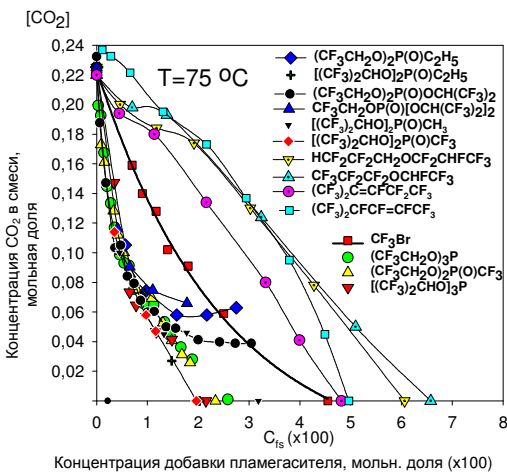


Рисунок 27. Зависимость минимальной гасящей концентрации CO_2 (объемная доля) от концентрации добавки пламегасителя (ФОС и ФС) при гашении диффузионного пламени н-гептана в воздухе.

ных растворов CH_3COOK , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ методом чашечной горелки показали, что эти соединения более чем на порядок эффективнее, чем большинство изученных ФОС и галонов (фреонов). Для этих соединений минимальная гасящая концентрация составляет 0.25, 0.13 и 0.035 % об. соответственно, поэтому наиболее перспективным ингибитором из этого класса веществ можно считать $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Измерения методом "цилиндра" минимальной массовой гасящей концентрации (МГК) комбинированных пламегасителей, состоящих из летучих фосфорорганических веществ и инертных разбавителей, отобранных в экспериментах с чашечной горелкой, показали, что МГК смесей $\text{CO}_2 + (\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ и $\text{CO}_2 + (\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P} + \text{CH}_3\text{I}$ составит 210 и 182 г/м³ соответственно. Таким образом, небольшие добавки $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ и CH_3I в CO_2 позволяют уменьшить в 1.7-2.4 раза МГК смеси по сравнению с чистым CO_2 (360 г/м³).

Установлено, что эффективность гашения турбулентного пламени потока пропана при импульсной подаче (1 сек) пламегасителей в поток воздуха для $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ на 10-12% выше, чем для CF_3Br .

В пятой главе описаны результаты изучения структуры пламени микроструи водорода, истекающей с высокой скоростью из круглых металлических сопел диаметром 0.03-5 мм в воздух и влиянию добавок инертных и реагирующих газов в водород или в воздух на условия стабилизации пламени высокоскоростной микроструи H_2 при ее истечении в воздух. Установлено, что с ростом скорости потока водорода (в диапазоне от 100 до 1000 м/с) пламя разделяется на две зоны (Рисунок 28), имеющие характерную сферическую и конусообразную формы. Ламинарный режим смешения водорода с воздухом в первой зоне пламени обуславливает ее близкую к сферической форму. Во второй (конусообразной) зоне пламени при скорости истечения водорода более 300 м/с происходит интенсивная турбулизация потока, благоприятствующая перемешиванию водорода с воздухом. Также установлено, что двухзонная структура пламени формируется в диапазоне диаметров сопел от 0.1 до 3 мм. Двухзонная структура пламени обеспечивает устойчивость горения в широком диапазоне скорости истечения водородных смесей, так как в случае срыва турбулентного пламени (при высокой скорости потока водорода) возможно его повторное воспламенение от более устойчивого присоединенного к соплу ламинарного пламени. Экспериментально измерены скорости микроструи смеси H_2 +добавка в момент отрыва пламени при различной объемной концентрации добавок инертных и

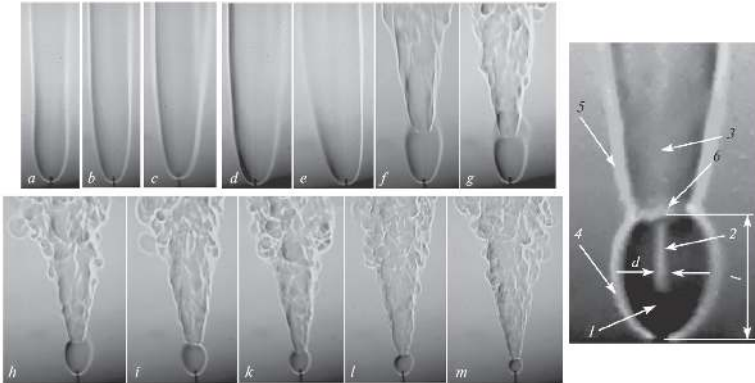


Рисунок 28. Теневые картины диффузионного горения круглой струи водорода в зависимости от скорости истечения струи (м/с): 102 (а), 153 (b), 204 (c), 229 (d), 255 (e), 306 (f), 357 (g), 434 (h), 459 (i), 485 (k), 510 (l), 561 (m); диаметр сопла $d = 0.5$ мм, присоединенное пламя. Справа – теневая картина процесса диффузионного горения круглой струи водорода в ближнем поле: 1 – сопло $d = 0.5$ мм, 2 – ламинарная струя водорода, 3 – турбулентная струя водорода, 4 – сферическая область горения водорода в ближнем поле, 5 – пламя горения турбулентной струи водорода, 6 – фронт горения водорода в сферической области с резким изменением плотности ("перетяжка"), d – диаметр ламинарной струи, l – размер сферической области.

реагирующих газов в водород и в воздух, таких как CF_3Br , триметилфосфат (ТМФ), He , N_2 , Ar , CO_2 , CH_4 , O_2 .

Ведение добавок любых из вышеперечисленных газов в поток H_2 приводит к уменьшению скорости потока, при котором происходит отрыв пламени от среза микросопла (Рисунок 29). В случае добавок вы-

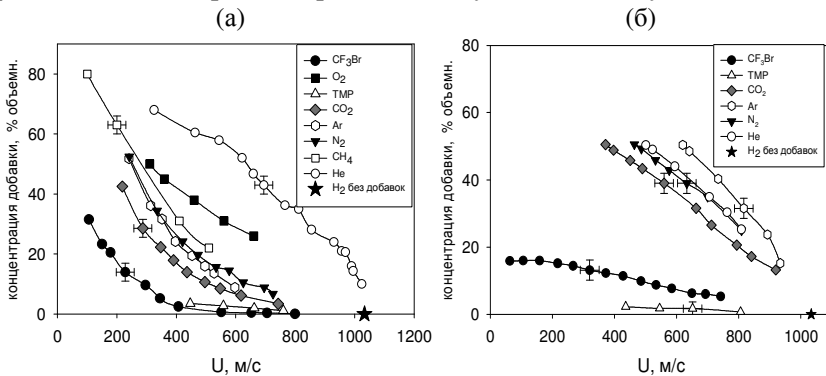


Рисунок 29. Зависимость объемной концентрации добавок CF_3Br , ТМФ, He , N_2 , Ar , CO_2 , CH_4 , O_2 в смеси с H_2 (а) или в смеси с воздухом (б) от скорости микроструи этой смеси (U_0) в момент отрыва пламени от среза сопла. Температура топливной смеси $\sim 90^\circ\text{C}$, воздуха $\sim 86^\circ\text{C}$.

шеуказанных газов в поток водорода величина их эффекта (величина обратная концентрации добавки при которой происходит отрыв пламени при фиксированной скорости потока истекающей из микросопла смеси) на условия отрыва пламени расположена в следующем порядке: $\text{He} < \text{O}_2 < \text{CH}_4 < \text{N}_2 < \text{Ar} < \text{CO}_2 < \text{ТМФ} < \text{CF}_3\text{Br}$, который коррелирует с молекулярной массой этих веществ, за исключением кислорода, являющегося окислителем. При введении добавок исследуемых газов в поток спутного (окружающего микрострую водорода) воздуха, скорость потока H_2 в момент отрыва пламени от микросопла монотонно зависит от концентрации этих добавок и в этом случае имеется следующий порядок: $\text{Ar} < \text{He} < \text{N}_2 < \text{CO}_2 < \text{CF}_3\text{Br} < \text{ТМФ}$. CF_3Br и ТМФ являются химически активными ингибиторами горения, поэтому их эффективность при введении в поток воздух в несколько раз выше.

На основании полученных данных установлено, что наиболее сильное влияние (определенное по объемной концентрации этих добавок в смеси) наблюдается в случае введения большинства этих вещества в поток водорода. При сопоставлении эффекта добавок ТМФ и CF_3Br в поток H_2 , CF_3Br в 3 раза более эффективно ингибирует диффузионное пламя микроструи H_2 , чем ТМФ . Однако в случае добавок ТМФ и CF_3Br в воздух, ТМФ в ~4.8 раза более эффективно ингибирует диффузионное пламя микроструи H_2 , чем CF_3Br .

В шестой главе представлены результаты поиска эффективных смесевых пламегасителей на основе химически активных ингибиторов и инертных разбавителей.

Для смесей на основе $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ (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), $\text{F}_6\text{P}_3\text{N}_3$ (гексафтороциклотрифосфазен - ГФЦФ), йодистый метил (CH_3I), с инертными разбавителями - CO_2 и N_2 методом измерения минимальных гасящих концентраций таких смесей с помощью чашечной горелки (Рисунок 30) обнаружено синергетическое взаимодействие между этими компонентами, величину которого можно оценить путем расчета индекса взаимодействия по формуле, приведенной в работе [58]: $F = \frac{C^{fs}}{C_0^{fs}} + \frac{C^D}{C_0^D}$, где C_0^{fs} и C^{fs} - минимальные гасящие концентрации индивидуального химически активного ингибитора и в смеси с инертным разбавителем, C_0^D и C^D - минимальные гасящие концентрации индивидуального инертного разбавителя и в смеси с химическим ингибитором.

Расчет кривой зависимости индекса взаимодействия компонентов смеси F от концентрации одного из компонентов смеси позволил найти оптимальный состав смесей с точки зрения взаимного усиления пламегасящей эффективности индивидуальных компонентов, соответствующий минимуму на этой кривой. Из представленных на Рисунке 31 данных следует, что оптимальная концентрация ФТЭФ в смеси ФТЭФ+ CO₂ или N₂ составляет 4-5% об. Оптимальная концентрация CH₃I в смесях CH₃I + CO₂ и CH₃I + ФТЭФ составляет 8-10% об. Синергетический эффект между двумя химически активными ингибиторами - CH₃I и ФТЭФ показывает возможность получения трехкомпонентной смеси пламегасителей, обладающей наивысшей эффективностью.

Для выбранных по результатам испытаний методом чашечной горелки и расчета индекса взаимодействия огнетушащих смесей определены величины МГК с помощью метода «цилиндра». Установлено, что величины МГК наиболее эффективных двойных смесей CO₂+ФТЭФ и CO₂+ГФЦФ составляют 210-280 г/м³ и 250 г/м³ соответственно, а для тройных смесей CO₂+ФТЭФ+CH₃I величина МГК составляет 182-208 г/м³. Показано, что в случае применения двойных смесей их массовый расход в 1.3-1.7 раза ниже по сравнению с расходом чистого CO₂, а для тройных смесей массовый расход в 1.7-2 раза меньше, чем CO₂. Введение CH₃I

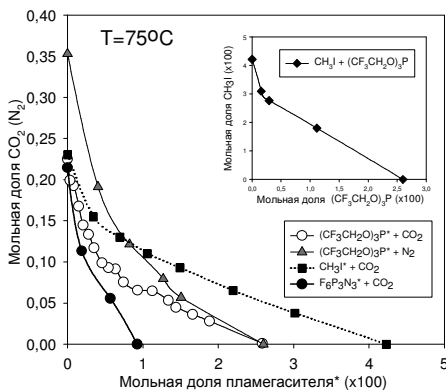


Рисунок 30. Результаты испытаний на чашечной горелке: минимальная гасящая концентрация одного пламегасителя - CO₂, N₂ или CH₃I как функция концентрации другого компонента смеси.

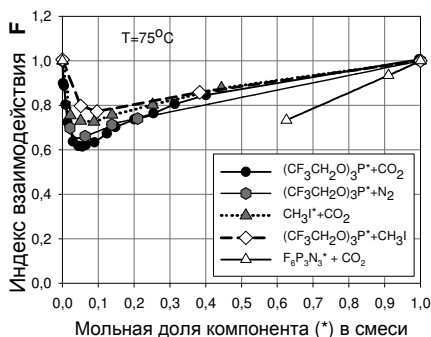


Рисунок 31. Зависимость индекса взаимодействия F от концентрации одного из компонентов. Звездочкой (*) отмечены компоненты смесей от концентрации которых рассчитывался индекс взаимодействия.

в смесь CO_2 + ФТЭФ позволило не только уменьшить ее МГК, но и снизить нижний температурный предел применения этой смеси до -5°C , что является важным практическим результатом. Преимуществами предложенной тройной смеси также является взаимная растворимость всех трех компонентов, что позволяет применять на практике такие смеси в тех же средствах пожаротушения, в которых обычно используется CO_2 .

В седьмой главе представлены результаты натуральных экспериментов по тушению модельных очагов пожаров с помощью аэрозолей растворов калийсодержащих ингибиторов горения.

Результаты испытаний показали, что при кратковременном воздействии аэрозольного облака 30% раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на очаг низового лесного пожара, пламенное горение прекращалось и максимальная температура в зоне горения уменьшалась с 1000°C до 500°C , однако после прекращения подачи аэрозоля горение возобновлялось, что связано с кратковременным воздействием пламегасителя и наличием тлеющих частиц коксового остатка, образующихся при горении растительных материалов. Таким образом, проведенные натурные эксперименты продемонстрировали возможность применения аэрозольной технологии с использованием раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ для тушения низового лесного пожара.

Испытания по тушению пламени модельного очага пожара класса 0.5А (по ГОСТ 27586-88) воздействием потока воздуха, содержащего аэрозоль воды или 30%-го водного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, показали, что в одних и тех же условиях для тушения модельного очага пожара класса 0.5А расход водного раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 1.8-1.9 раза меньше по сравнению с расходом чистой воды при тушении ее аэрозодем и в ≈ 30 раз меньше нормативного расхода чистой воды при тушении из брандспойта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе полученных экспериментальных данных по структуре и скорости распространения водородо-воздушных пламен проведена проверка и выполнено уточнение существующего в литературе химико-кинетического механизма ингибирования горения добавками ФОС, такими как триметилфосфат (ТМФ).
2. Экспериментально и численно показано, что ингибирующий эффект добавок ФОС в водородо-воздушные и углеводородо-воздушные горючие смеси связан с рекомбинацией ключевых радикалов в пламени – Н, ОН, О в реакциях с продуктами превращения ФОС, такими как PO , PO_2 , НОРО , НОРО_2 .

3. Установлено и объяснено влияние состава водородо-воздушных и углеводородо-воздушных горючих смесей на эффективность ингибирования при введении добавок ФОС.
4. Установлены особенности механизма ингибирования пламен водородо-воздушных смесей различного стехиометрического состава добавками железосодержащих соединений на основе новых экспериментальных результатов количественных измерений распределения концентраций железосодержащих продуктов превращения пентакарбонила железа в пламени.
5. Экспериментально и численно изучено влияние добавок калийсодержащих соединений на скорость и условия гашения водородо-воздушных и углеводородо-воздушных пламени при введении в предварительно перемешанные горючие смеси калийных соединений в виде аэрозоля.
6. Разработаны и протестированы скелетные (компактные) химико-кинетические механизмы ингибирования водородо-воздушных и углеводородо-воздушных пламени добавками ФОС.
7. Экспериментально проведен отбор наиболее эффективных пламегасителей на основе фторированных ФОС. Найдены эффективные синергетические смеси ФОС с йодсодержащими соединениями и инертными разбавителями, которые обладают более высокой эффективностью гашения пламен, чем штатные пламегасители.
8. Изучена структура и диапазон условий устойчивого горения высокоскоростных струй H_2 , истекающих из микросопел в воздух. Обнаружено новое явление, заключающееся в существовании двухзонной структуры такого пламени в определенном диапазоне диаметров микросопел. Двухзонная структура представляет две области горения, одна из которых представляет сферическое ламинарное пламя вблизи микросопла, а вторая – турбулентное пламя. Показана определяющая роль процессов горения водорода в ламинарной зоне горения вокруг микросопла на стабилизацию горения водородной микроструи в целом. Установлено влияние добавок инертных и реагирующих газов в водород или в воздух на режимы устойчивого горения микроструй водорода.
9. Проведены натурные испытания по гашению низового лесного пожара и модельного очага пожара класса 0.5А (горящая древесина) с использованием аэрозолей раствора калийсодержащего ингибитора, показавшие более высокую эффективность предложенного пламегасителя по сравнению с использованием чистой воды.

Цитируемая литература

1. Hastie, J. W. Molecular Chemistry of Inhibited Combustion Systems / J. W. Hastie, D. W. Bonnell [Электронный ресурс] // National Bureau of Standards Report No. NBSIR 80-2169. – 1980. – 206 p. – Режим доступа: <https://ia800201.us.archive.org/1/items/molecularchemist8021hast/molecularchemist8021hast.pdf>.
2. Twarowski, A. J. The Influence of Phosphorus Oxides and Acids on Rate of H+OH Recombination / A. J. Twarowski // Combustion and Flame. – 1993. – Vol. 94. – P. 91–107.
3. Korobeinichev, O. P. Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in H₂/O₂/Ar flame studied by molecular beam mass spectrometry / O. P. Korobeinichev, S. B. Ilyin, V. V. Mokrushin, A. G. Shmakov // Combustion Science and Technology. – 1996. – Vol. 116. – P. 51–67.
4. Ильин, С. Б. Изучение химии деструкции диметилметилфосфоната в водород-кислородных пламенах методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Ильин Сергей Борисович. – Новосибирск, 1998. – 175 с.
5. Korobeinichev, O. P. The Destruction Chemistry of Organophosphorus Compounds in Flames - III: The Destruction of DMMP and TMP in a Flame of Hydrogen and Oxygen / O. P. Korobeinichev, S. B. Ilyin, T. A. Bolshova, V. M. Shvartsberg, A. A. Chernov // Combustion and Flame. – 2000. – Vol. 121. – P. 593–609.
6. Korobeinichev, O. P. The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames—II: structure of a hydrogen–oxygen flame doped with trimethylphosphate / O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, A. A. Chernov // Combustion and Flame. – 1999. – Vol. 118. – P. 727–732.
7. Шварцберг, В. М. Изучение структуры водородо-кислородных и метано-кислородных разреженных пламен с добавкой триметилфосфата: дис. ... канд. хим. наук: 01.04.17 / Шварцберг Владимир Маркович. – Новосибирск, 2000. – 121 с.
8. Korobeinichev, O. P. Hydrogen-oxygen flame doped with trimethyl phosphate, its structure and trimethyl phosphate destruction chemistry / O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, A. A. Chernov, V. V. Mokrushin // Symposium (International) on Combustion. – 1996. – Vol. 26. – P. 1035–1042.
9. Коробейничев, О. П. Химия деструкции фосфорорганических соединений в водородно-кислородных пламенах / О. П. Коробейничев, В. М. Шварцберг, С. Б. Ильин // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т. 33. – № 3. – С. 32–48.
10. Korobeinichev, O. P. Inhibition and promotion of combustion by organophosphorus compounds added to flames of CH₄ or H₂ in O₂ and Ar / O. P. Korobeinichev, T. A. Bolshova, V. M. Shvartsberg, A. A. Chernov // Combustion and Flame. – 2001. – Vol. 125. – P. 744–751.
11. Korobeinichev, O. P. The Chemistry of the Destruction of Organophosphorus Compounds in Flames—IV: Destruction of DIMP in a Flame of H₂+O₂+Ar / O. P. Korobeinichev, A. A. Chernov, T. A. Bolshova // Combustion and Flame. – 2000. – Vol. 123. – P. 412–420.

12. Werner, J. H. Kinetic model for the decomposition of DMMP in a hydrogen/oxygen flame / J. H. Werner, T. A. Cool // *Combustion and Flame*. – 1999. – Vol. 117. – P. 78–98.
13. Babushok, V. Influence of Phosphorus-Containing Fire Suppressants on Flame Propagation / V. Babushok, and W. Tsang // *Proceedings of 3rd International Conference on Fire Research and Engineering*. – 1999. – P. 257– 267.
14. Nogueira, M. F. Effects of dimethyl methylphosphonate on premixed methane flames / M. F. Nogueira, E. M. Fisher // *Combustion and Flame*. – 2003. – Vol. 132. – P. 352–363.
15. Wainner, R. T. Experimental and Mechanistic Investigation of Opposed – Flow Propane/Air Flames by Phosphorus – Containing Compounds [Электронный ресурс] / R. T. Wainner, K. L. McNesby, R. G. Daniel, A. W. Miziolek, and V. I. Babushok // *Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference*. – 2000. – P. 141–153. – Режим доступа: https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=909070.
16. Glaude, P. A. Kinetic study of the combustion of organophosphorus compounds / P. A. Glaude, H. J. Curran, W. J. Pitz, C. K. Westbrook // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2000. – Vol. 28. – P. 1749–1756.
17. Большова, Т.А. Исследование структуры и скорости распространения водородно-, метано- и пропано-кислородных пламен с добавками триметилфосфата методом численного моделирования: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Большова Татьяна Анатольевна. – Новосибирск, 2006. – 152 с.
18. Большова, Т. А. Промотирование и ингибирование водородо-кислородного пламени добавками триметилфосфата / Т. А. Большова, О. П. Коробейничев // *Физика горения и взрыва*. – 2006. – Т. 42. – № 5. – С. 3–13.
19. Organophosphorus Compounds Effect on Flame Speeds over a Range of Equivalence Ratios 2004. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://web.archive.org/web/20161115122620/https://combustion.llnl.gov/mechanisms/organophosphorus-compounds/effect-on-flame-speeds>.
20. Jayaweera, T. M. Flame Inhibition by Phosphorus-Containing Compounds over a Range of Equivalence Ratios / T. M. Jayaweera, C. F. Melius, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, A. G. Shmakov, I. V. Rybitskaya, H. J. Curran. // *Combustion and Flame*. – 2005. – Vol. 140. – P. 103–115.
21. MacDonald, M. A. Inhibition of Non-Premixed Flames by Phosphorus-Containing Compounds / M. A. MacDonald, T. M. Jayawera, E. M. Fisher, F. C. Gouldin // *Combustion and Flame*. – 1999. – Vol. 116. – P. 166–176.
22. Jayaweera, T. M. A Novel Method for Evaluating the Effectiveness of Low Volatility Flame Inhibitors with an Opposed-Jet Burner [Электронный ресурс] / Т. М. Jayaweera, М. А. MacDonald, Е. М. Fisher, F. С. Gouldin, // *Proceedings of the Eastern States Section of the Combustion Institute*. – 1997. – P. 1–4. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/Jayaweera-A-Novel-Method-for-Evaluating-the-Effectiveness-of-Low-Volatility-Flame-Inhibitors-with-an-Opposed-Jet-Burner.pdf.

23. MacDonald, M. A. Temperature dependence of phosphorus-based flame inhibition / M. A. MacDonald, F. C. Gouldin, E. M. Fisher // *Combustion and Flame*. – 2001. – Vol. 125. – P. 668–683.
24. Vora, N. Chemical scavenging activity of gaseous suppressants by using laser-induced fluorescence measurements of hydroxyl / N. Vora, J. E. Siow, N. M. Laurendeau. // *Combustion and Flame*. – 2001. – Vol. 126. – P. 1393–1401.
25. Siow, J. E. Flame Inhibition Activity of DMMP in Opposed CH₄/N₂-Air Diffusion Flames / J.E. Siow and N.M. Laurendeau // *Combustion Science and Technology*. – 2002. – Vol. 174, – P. 91–116.
26. Siow, J. E. Flame inhibition activity of phosphorus-containing compounds using laser-induced fluorescence measurements of hydroxyl / J. E. Siow, N. M. Laurendeau // *Combustion and Flame*. – 2004. – Vol. 136. – P. 16–24.
27. Lask, G. Influence of Additives on the Velocity of Laminar Flames / G. Lask, and H. G. Wagner // *Symposium (International) on Combustion*. – 1962. – Vol. 8. – P. 432–438.
28. Bonne, U. Iron pentacarbonyl in methane-oxygen (or air) flames / U. Bonne, W. Jost, H. G. Wagner // *Fire Research Abstracts and Reviews*. – 1962. – Vol. 4. – P. 6–18.
29. Rumminger, M. D. Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl / M. D. Rumminger, D. Reinelt, V. Babushok, and G. T. Linteris // *Combustion and Flame*. – 1999. – Vol. 116. – P. 207–219.
30. Wlokas, I. Measurement and simulation of Fe-atom concentration in premixed Fe(CO)₅-doped low-pressure H₂/O₂ flames [Электронный ресурс] / I. Wlokas, S. Staude, C. Hecht, B. Atakan, C. Schulz // *Proceedings of the 4th European Combustion Meeting*. – 2009. – P. 1–4. – Режим доступа: https://www.researchgate.net/profile/Christof_Schulz2/publication/228705691_Measurement_and_simulation_of_Fe-atom_concentration_in_premixed_Fe_CO_5-doped_low-pressure_H_2O_2_flames/links/00b4952b42d8d60d28000000.pdf.
31. Tian, K. Influence of ferrocene addition to a laminar premixed propene flame: laser diagnostics, mass spectrometry and numerical simulations / K. Tian, Z. S. Li, S. Staude, B. Li, Z. W. Sun, A. Lantz, M. Alden, B. Atakan // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2009. – Vol. 32. – P. 445–452.
32. Linteris, G. T. Experimental and numerical evaluation of metallic compounds for suppressing cup-burner flames / G. T. Linteris, V. R. Katta, F. Takahashi // *Combustion and Flame*. – 2004. – V. 138. – P. 78–96.
33. Коробейничев, О. П. Обоснование метода масс-спектрометрического зондирования пламен конденсированных систем с узкими зонами горения / О. П. Коробейничев, А. Г. Терещенко, И. Д. Емельянов, С. Ю. Федоров, Н. Е. Ермолин, В. М. Фомин. Препринт №14. – Новосибирск : ИХКиГ, ИТПИМ, НГУ, 1985. – 37 с.
34. Физические величины: справочник / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мелихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
35. Гардинер У. мл. Химия горения: монография / У. Гардинер мл., Г. Диксон-Льюис, Р. Целнер, Ю. Трое, Ю. Варнатц, Р. Хэнсон, С. Салимьян, М. Френк-

- лах, А. Буркат Пер. с англ.; Под ред. У. Гардинера, мл. – М.: Мир, 1988. – 464 с.
36. Baulch, D. L. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling. Supplement I / D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J. A. Kerr, T. Murrells, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker and J. Warnatz // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1994. – Vol. 23. – P. 847–1033.
 37. Kaskan, W. E. The Dependence of Flame Temperature on Mass Burning Velocity / W. E. Kaskan // *Symposium (International) on Combustion*. – 1957. – Vol. 6. – P. 134–143.
 38. Kee, R. J. CHEMKIN-II: A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics / R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. Miller. – Sandia National Laboratory Report SAND89-8009, 1989.
 39. Mache, H. Zur messung der verbrennungsgeschwindigkeit explosiver gasemische / H. Mache, and A. Hebra // *Sitzungsber. Osterreich, Akad. Wiss.* – 1941. – Abt.IIa. – P. 150–157.
 40. De Goey, L. P. H. Stabilization of adiabatic premixed laminar flames on a flat flame burner / L. P. H. De Goey, A. Van Maaren, R. M. Quax // *Combustion Science and Technology*. – 1993. – Vol. 92. – P. 201–207.
 41. Van Maaren, A. Measurement of flame temperature and adiabatic burning velocity of methane/air mixtures / A. Van Maaren, D. S. Thung, L. P. H. de Goey // *Combustion Science and Technology*. – 1994. – Vol. 96. – P. 327–344.
 42. Картошова, И. В. Исследование влияния добавок ингибиторов горения и азотсодержащих веществ на структуру и скорость распространения пламени водородо- и углеводородо-воздушных смесей при атмосферном давлении: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Картошова Ирина Викторовна. – Новосибирск, 2010. – 155 с.
 43. Baratov, A. N. About Substitution for Ozone-Depleting Agents for Fire Extinguishing [Электронный ресурс] // A. N. Baratov, N. P. Kopylov, E. V. Timofeev // *Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference*. – 2002. – P. 1–12. – Режим доступа:
https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R0201309.pdf.
 44. Curran, H. J. A Detailed Modeling Study of Propane Oxidation [Электронный ресурс] / H. J. Curran, T. M. Jayaweera, W. J. Pitz, and C. K. Westbrook // *Proceedings of the Western States Section of the Combustion Institute*. – 2004. – P. 1–6. – Режим доступа:
https://pdfs.semanticscholar.org/a266/55a53f6676c9b1125b16cb21b2289d144026.pdf?_ga=2.216156821.202756887.1585802462-2146702994.1584287097.
 45. Konnov, A.A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5, (2000), available as Electronic Supplementary Material to: F.H.V. Coppens, J. De Ruyck, A. A. Konnov The Effects of Composition on the Burning Velocity and Nitric Oxide Formation in Laminar Premixed Flames of $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ // *Combustion and Flame*. – 2007. – Vol. 149. – P. 409–417.
 46. Smith, G. P. GRI Mech 3.0 [Электронный ресурс] / G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Han-

- son, S. Song, W. C. Jr. Gardiner, V. V. Lissianski, and Z. Qin. – 1999. – Режим доступа: <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>.]
47. Linteris, G. T., Promotion or inhibition of hydrogen-air ignition by iron-containing compounds / G. T. Linteris, V. Babushok // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2009. – Vol. 32. – P. 2535–2542.
 48. Прокопенко, В. М. Ингибирование горения и взрыва метано-воздушных смесей в присутствии угольной пыли / В. М. Прокопенко, С. К. Абрамов, В. В. Азатын // *Горение и взрыв*. – 2016. – Т.9. – №1. – С. 21–27.
 49. Азатын, В. В. Управление горением, взрывом и детонацией газов химическими методами / В. В. Азатын, Г. К. Ведешкин, Ю. М. Филатов // *Вестник Российской академии наук*. – 2019. – Т. 89. – № 3. – С. 279–284.
 50. Азатын, В. В. Ингибирование горения смесей метана с воздухом / В. В. Азатын, Г. Р. Сайкова // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т. 87. – № 10. – С. 1640–1646.
 51. Korobeinichev, O. P. Inhibition of atmospheric-pressure $H_2/O_2/N_2$ flames by trimethylphosphate over range of equivalence ratio / O. P. Korobeinichev, I. V. Rybitskaya, A. G. Shmakov, A. A. Chernov, T. A. Bolshova, V. M. Shvartsberg // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2009. – Vol. 32. – P. 2591–2597.
 52. Rybitskaya, I. V. Effect of the equivalence ratio on the effectiveness of inhibition of laminar premixed hydrogen-air and hydrocarbon-air flames by trimethylphosphate / I. V. Rybitskaya, A. G. Shmakov, V. M. Shvartsberg, O. P. Korobeinichev // *Combustion Explosions and Shock Waves*. – 2008. – Vol. 44. – № 2. – P. 133–140.
 53. Glarborg, P. Mechanism and modeling of the formation of gaseous alkali sulfates / P. Glarborg, P. Marshall // *Combustion and Flame*. – 2005. – Vol. 141. – P. 22–39.
 54. Dyakov, I. V. Measurement of Adiabatic Burning Velocity in Methane - Oxygen - Nitrogen Mixtures / I. V. Dyakov, A. A. Konnov, J. De Ruyck, K. J. Bosschaart, E. C. M. Brock, L. P. H. de Goey // *Combustion Science and Technology*. – 2001. – Vol. 172. – P. 79–94.
 55. Bosschaart, K. J. The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method / K. J. Bosschaart, L. P. H. de Goey // *Combustion and Flame*. – 2004. – Vol. 136. – P. 261–269.
 56. Mauss, F. Reduced reaction mechanisms for premixed hydrogen flames / Mauss F., Peters N., Rogg B., Williams F. A. // *Reduced Kinetics Mechanisms for Applications in Combustion Systems (Lecture Notes in Physics)*, N. Peters, B. Rogg (Eds). – New York: Springer-Verlag, 1993. – P. 29–43.
 57. Korobeinichev, O. P. Experimental Study and Modeling of the Effect of Phosphorus-Containing Compounds on Premixed Atmospheric Methane-Oxygen Flame Structure and Propagation Velocity [Электронный ресурс] / O. P. Korobeinichev, A. L. Mamaev, V. V. Sokolov, T. A. Bolshova, V. M. Shvartsberg // *Proceedings of the Halon Option Technical Working Conference*. – 2001. – P. 173–186. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R0200487.pdf.
 58. Lott, J. L. Synergism between chemical and physical fire-suppressant agents / J. L. Lott, S. D. Christian, C. M. Sliepcevich, E. E. Tucker // *Fire Technology*. – 1996. – Vol. 32. – №3. – P.260–271.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Коробейничев, О. П. Ингибирование метанкислородных пламен фосфорорганическими соединениями / О. П. Коробейничев, В. М. Шварцберг, Т. А. Большова, **А. Г. Шмаков**, Д. А. Князьков // Физика Горения и Взрыва. – 2002. – Т.38. – №2. – С. 3–10.
2. **Shmakov, A. G.** Inhibition of Premixed and Non-Premixed Flames with Phosphorus-Containing Compounds / A. G. Shmakov, O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, D. A. Knyazkov, T. A. Bolshova and I. V. Rybitskaya // Proceedings of The Combustion Institute. – 2005. – Vol. 30. – № 2. – P. 2345–2352.
3. Korobeinichev, O. P. Flame Inhibition by Phosphorus-Containing Compounds in Lean and Rich Propane Flames / O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, **A. G. Shmakov**, T. A. Bolshova, T. M. Jayaweera, C. F. Melius, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, H. Curran // Proceedings of the Combustion Institute. – 2005. – Vol. 30. – № 2. – P. 2353–2360.
4. Jayaweera, T. M. Flame Inhibition by Phosphorus-Containing Compounds over a Range of Equivalence Ratios / T. M. Jayaweera, C. F. Melius, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, **A. G. Shmakov**, I. V. Rybitskaya, H. J. Curran // Combustion and Flame. – 2005. – Vol. 140. – № 1-2. – P. 103–115.
5. Копылов, С. Н. Экспериментальное исследование огнетушащей эффективности фосфорорганических соединений и смесей на их основе / С. Н. Копылов, А. Н. Баратов, Д. Б. Жиганов, О. П. Коробейничев, **А. Г. Шмаков**, В. М. Шварцберг, С. А. Якимов // Пожарная безопасность. – 2005. – №6. – С. 36–41.
6. Коробейничев, О. П. Исследование фосфорорганических, фторорганических, металлсодержащих соединений и твердотопливных газогенераторных составов с добавками фосфорсодержащих соединений в качестве эффективных пламегасителей / О. П. Коробейничев, **А. Г. Шмаков**, В. М. Шварцберг, С. А. Якимов, Д. А. Князьков, В. Ф. Комаров, Г. В. Сакович // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42. – №6. – С. 64–73.
7. Korobeinichev, O. P. Inhibition of Atmospheric Lean and Rich $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames by Phosphorus-Containing Compound / O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, **A. G. Shmakov**, D. A. Knyazkov, I. V. Rybitskaya // Proceedings of The Combustion Institute. – 2007. – Vol. 31. – № 2. – P. 2741–2748.
8. Рыбickaя, И. В. Определение скорости распространения углеводородовоздушных пламен с добавками фосфорорганических соединений при атмосферном давлении / И. В. Рыбickaя, **А. Г. Шмаков**, О. П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т.43. – №3. – С. 9–14.
9. **Shmakov, A. G.** On the mechanism of action of phosphorus-containing retardants / A. G. Shmakov, V. M. Shvartsberg, O. P. Korobeinichev, M. W. Beach, T. I. Hu, T. A. Morgan // Mendeleev Communication. – 2007. – Vol. 17. – №3. – P. 186–187.
10. **Shmakov, A. G.** Structure of a freely propagating rich CH_4/air flame containing triphenylphosphine oxide and hexabromocyclododecane / A. G. Shmakov, V. M. Shvartsberg, O. P. Korobeinichev, M. W. Beach, T. I. Hu, T. A. Morgan // Combustion and Flame. – 2007. – Vol. 149. – №4. – P. 384–391.

11. Князьков, Д. А. Влияние фосфорорганических ингибиторов на структуру атмосферных бедных и богатых метанокислородных пламен / Д. А. Князьков, В. М. Шварцберг, **А. Г. Шмаков**, О. П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43. – №2. – С. 23–31.
12. Knyazkov, D. A. Application of molecular beam mass spectrometry in studying the structure of a diffusive counterflow flame of CH_4/N_2 and O_2/N_2 doped with trimethylphosphate / D. A. Knyazkov, **A. G. Shmakov** and O. P. Korobeinichev // Combustion and Flame. – 2007. – Vol. 151. – № 1-2. – P. 37–45.
13. **Шмаков, А. Г.** Влияние добавок трифенилфосфиноксида, гексабромциклодекана и бромистого этила на $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламя при атмосферном давлении / А. Г. Шмаков, В. М. Шварцберг, О. П. Коробейничев, М. В. Бич, Т. И. Хью, Т. А. Морган // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43. – №5. – С. 12–20.
14. Коробейничев, О. П. Химия горения фосфорорганических соединений / О. П. Коробейничев, В. М. Шварцберг, **А. Г. Шмаков** // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – №11. – С. 1094–1121.
15. Князьков, Д. А. Влияние добавок триметилфосфата на концентрационные пределы распространения пламени предварительно перемешанной метано-воздушной смеси / Д. А. Князьков, С. А. Якимов, О. П. Коробейничев, **А. Г. Шмаков** // Физика горения и взрыва. – 2008. – Т. 44. – №1. – С. 12–21.
16. Рыбицкая, И. В. Влияние коэффициента избытка горючего на эффективность ингибирования ламинарных перемешанных водородо- и углеводородо-воздушных пламен добавками триметилфосфата / И. В. Рыбицкая, **А. Г. Шмаков**, В. М. Шварцберг, О. П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2008. – Т. 44. – №2. – С. 14–22.
17. **Шмаков, А. Г.** Гашение углеводородных пламен фосфорорганическими соединениями и смесями на их основе / А. Г. Шмаков, О. П. Коробейничев, В. М. Шварцберг, С. А. Якимов, А. Н. Баратов, С. Н. Копылов, Д. Б. Жиганов // Физика горения и взрыва. – 2008. – Т. 44. – №3. – С. 22–29.
18. Beach, M. W. Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives / M. W. Beach, N. G. Rondan, R. D. Froese, B. B. Gerhart, J. G. Green, B. G. Stobby, **A. G. Shmakov**, V. M. Shvartsberg, O. P. Korobeinichev // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – Vol. 93. – № 9. – P. 1664–1673.
19. Korobeinichev, O. P. Inhibition of atmospheric-pressure $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ flames by trimethylphosphate over range of equivalence ratio / O. P. Korobeinichev, I. V. Rybitskaya, **A. G. Shmakov**, A. A. Chernov, T. A. Bolshova, V. M. Shvartsberg // Proceedings of The Combustion Institute. – 2009. – Vol. 32. – P. 2591–2597.
20. Beach, M. W. Screening approaches for gas-phase activity of flame retardants / M. W. Beach, T. A. Morgan, T. I. Hu, S. E. Vozar, S. Z. Filipi, V. Sick, **A. G. Shmakov**, V. M. Shvartsberg, O. P. Korobeinichev // Proceedings of The Combustion Institute. – 2009. – Vol. 32. – P. 2625–2632.
21. Коробейничев, О. П. Химия деструкции фосфорорганических соединений в пламенах и в нетермической плазме / О. П. Коробейничев, В. М. Шварцберг, **А. Г. Шмаков** // Химическая физика. – 2008. – Т. 27. – №1 1. – С. 5–27.
22. Коробейничев, О. П. Тушение пожаров с помощью аэрозолей растворов солей / О. П. Коробейничев, **А. Г. Шмаков**, А. А. Чернов, Т. А. Большова, В.

- М. Шварцберг, К. П. Куценогий, В. И. Макаров // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46. – № 1. – С. 20–25.
23. Коробейничев, О. П. Особенности механизма ингибирования водородокислородных пламен различного состава триметилфосфатом / О. П. Коробейничев, И. В. Рыбидкая, **А. Г. Шмаков**, А. А. Чернов, Т. А. Большова, В. М. Шварцберг // Кинетика и Катализ. – 2010. – Т. 51. – № 2. – С. 168–175.
 24. Gerasimov, I. E. Inhibition of hydrogen–oxygen flames by iron pentacarbonyl at atmospheric pressure / I. E. Gerasimov, D. A. Knyazkov, **A. G. Shmakov**, A. A. Paletsky, V. M. Shvartsberg, T. A. Bolshova, O. P. Korobeinichev // Proceedings of The Combustion Institute. – 2011. – Vol. 33. – P. 2523–2529.
 25. Герасимов, И. Е. Структура пламени $H_2/O_2/N_2$ с добавкой пентакарбонила железа при атмосферном давлении / И. Е. Герасимов, Д. А. Князьков, **А. Г. Шмаков**, А. А. Палецкий, В. М. Шварцберг, Т. А. Большова, О. П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. – № 1. – С. 3–14.
 26. Korobeinichev, O. P. Fire Suppression by Low-Volatile Chemically Active Fire Suppressants Using Aerosol Technology / O. P. Korobeinichev, **A. G. Shmakov**, V. M. Shvartsberg, A. A. Chernov, S. A. Yakimov, K. P. Koutsenogii, and V. I. Makarov // Fire Safety Journal. – 2012. – Vol. 51. – P. 102–109.
 27. Shvartsberg, V. M. Mechanism for Inhibition of Atmospheric-Pressure Syngas/Air Flames by Trimethylphosphate / V. M. Shvartsberg, **A. G. Shmakov**, T. A. Bolshova, and O. P. Korobeinichev // Energy Fuels. – 2012. – Vol. 26. – № 9. – P. 5528–5536.
 28. Korobeinichev, O. P. The Influence of $K_4[Fe(CN)_6]$ Aerosol on the Flame Speed of Methane-Air Flame / O. P. Korobeinichev, **A. G. Shmakov**, A. A. Chernov, T. A. Bolshova, Y. S. Terenteva, G. V. Borisov // Procedia Engineering. – 2013. – Vol. 62. – P. 331–336.
 29. Коробейничев, О. П. Скелетный механизм ингибирования и гашения метановоздушного пламени добавками триметилфосфата / О. П. Коробейничев Т. А. Большова, **А. Г. Шмаков**, В. М. Шварцберг // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50. – №2. – С. 9–13.
 30. Коробейничев, О. П. Скелетный механизм ингибирования и гашения водородного пламени добавками триметилфосфата / О. П. Коробейничев, В. М. Шварцберг, **А. Г. Шмаков** // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50. – №3. – С. 3–8.
 31. Bolshova, T. A. A Skeletal Mechanism for Flame Inhibition by Trimethylphosphate / T. A. Bolshova, V. M. Shvartsberg, O. P. Korobeinichev, **A. G. Shmakov** // Combustion Theory and Modelling. – 2016. – Vol. 20. – №2. – P. 189–202.
 32. Дракон, А. В. Промотирующее действие галоген- и фосфорсодержащих ингибиторов горения на самовоспламенение смеси метана с кислородом / А. В. Дракон, А. В. Еремин, О. П. Коробейничев, В. М. Шварцберг, **А. Г. Шмаков** // Физика горения и взрыва. – 2016. – Т. 52. – №4. – С. 3–14.
 33. **Шмаков, А. Г.** Различные режимы диффузионного горения круглой струи водорода в воздухе / А. Г. Шмаков, Г. Р. Грек, В. В. Козлов, О. П. Коробейничев, Ю. А. Литвиненко // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2015. – Т. 10. – № 2. – С. 27–41.
 34. Kozlov, V. V. Combustion of hydrogen in round and plane microjets in transverse acoustic field at small Reynolds numbers as compared to propane combustion in the same conditions (Part I) / V. V. Kozlov, G. R. Grek, O. P. Korobeinichev, Yu.

- A. Litvinenko, **A. G. Shmakov** // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41. – № 44. – P. 20231–20239.
35. Kozlov, V. V. Features of diffusion combustion of hydrogen in the round and plane high-speed microjets (part II) / V. V. Kozlov, G. R. Grek, O. P. Korobeinichev, Yu. A. Litvinenko, **A. G. Shmakov** // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41. – № 44. – P. 20240–20249.
36. **Shmakov, A. G.** Influence of initial and boundary conditions at the nozzle exit upon diffusion combustion of a hydrogen microjet / A. G. Shmakov, G. R. Grek, V. V. Kozlov, Yu. A. Litvinenko // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42. – P. 15913–15924.
37. **Шмаков, А. Г.** Экспериментальное исследование диффузионного горения высокоскоростной круглой микроструи водорода часть 1. Присоединенное пламя, дозвуковое течение / А. Г. Шмаков, Г. Р. Грек, В. В. Козлов, Г. В. Козлов, Ю. А. Литвиненко // Сибирский физический журнал. – 2017. – Т. 12. – № 2. – С. 28–45.
38. Козлов, В. В. Экспериментальное исследование диффузионного горения высокоскоростной круглой микроструи водорода часть 2. Приподнятое пламя, сверхзвуковое течение / В. В. Козлов, Г. Р. Грек, М. В. Литвиненко, Ю. А. Литвиненко, **А. Г. Шмаков** // Сибирский физический журнал. – 2017. – Т. 12. – № 2. – С. 46–59.
39. **Шмаков, А. Г.** Горение круглой микроструи смеси водорода с кислородом, истекающей из прямолинейного микросопла / А. Г. Шмаков, В. В. Вихорев, Г. Р. Грек, В. В. Козлов, Г. В. Козлов, Ю. А. Литвиненко // Сибирский физический журнал. – 2018. – Т. 13. – № 1. – С. 54–67.
40. Kozlov, V. V. Experimental study on diffusion combustion of high-speed hydrogen round microjets / V. V. Kozlov, G. R. Grek, G. V. Kozlov, Y. A. Litvinenko, **A. G. Shmakov** // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – № 1. – P. 457–468.
41. Kozlov, V. V. Diffusion Combustion of a Hydrogen Microjet at Variations of its Velocity Profile and Orientation of the Nozzle in the Field of Gravitation / V. V. Kozlov, V. V. Vikhorev, G. R. Grek, Y. A. Litvinenko, **A. G. Shmakov** // Combustion Science and Technology. – 2019. – Vol. 191. – № 7. – P. 1219–1235.
42. **Шмаков, А. Г.** Изучение пределов устойчивого горения диффузионного пламени микроструи водорода, истекающей из круглого микросопла, при введении в водород или воздух инертных и реагирующих газов / А. Г. Шмаков, В. В. Козлов, М. В. Литвиненко, Ю. А. Литвиненко // Сибирский физический журнал. – 2019. – Т. 14. – № 3. – С. 64–75.
43. **Shmakov, A. G.** Effect of inert and reactive gas additives to hydrogen and air on blow-off of flame at hydrogen release from microleakage / A. G. Shmakov, V. V. Kozlov, M. V. Litvinenko, Y. A. Litvinenko // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – P. 2796–2803.