

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В.В.ВОЕВОДСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

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

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант
О. П. Коробейников
доктор физико-математических наук

Новосибирск

2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

	7
ВВЕДЕНИЕ	
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1. Ингибиторы горения и пламегасители	15
1.2. Химия и кинетика реакций ингибирования пламен добавками фосфорсодержащих соединений.....	23
1.3. Пламена на противотоках окислителя и горючего с добавками фосфорсодержащих соединений	36
1.4. Механизм ингибирования пламен добавками пентакарбонила железа Fe(CO) ₅	43
1.5. Ингибирование пламен синтез-газа добавками ингибиторов	46
1.6. Ингибирование пламен добавками труднолетучих антиприренов.....	47
1.7. Редуцирование детальных химико-кинетических механизмов ингибирования.....	49
1.8. Аэрозольная технология тушения пламен растворами ингибиторов	51
1.9. Горение истекающих в воздух высокоскоростных микроструй газообразных топлив.....	52
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	56
2.1. Исследуемые вещества.....	56
2.2. Плоская горелка и система подачи добавок жидких ФОС.....	58
2.3. Установка для исследования пламени на встречных потоках и система подачи добавок жидких ФОС.....	60
2.4. Методика определения эффективности ингибиторов при гашении пламени на встречных потоках	63
2.5. Исследование структуры пламен методом зондовой масс-спектрометрии.....	64
2.5.1. Установка зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии пламен.....	64
2.5.2. Микрозондовая методика отбора пробы из пламени.....	68
2.5.3. Калибровка молекулярно-пучковой масс- спектрометрической системы в предварительно перемешанных пламенах	68
2.5.4. Калибровка в пламени на противотоках	71
2.5.5. Погрешность измерения концентраций веществ в пламенах	72
2.6. Методика измерения температуры в пламени с помощью микротермопар	73

2.7. Методика измерения концентрационных пределов распространения пламен горючих смесей с добавками ингибиторов	75
2.7.1 Обоснование экспериментальной методики	75
2.7.2. Экспериментальная установка для измерения концентрационных пределов распространения пламен	77
2.8. Методика численного моделирования скорости распространения, химической и тепловой структуры пламен в пакете программ CHEMKIN.....	79
2.8.1. Подпрограмма PREMIX. Моделирование свободно распространяющихся и стабилизованных на плоской горелке пламен	79
2.8.1.1. Математическая постановка задачи для подпрограммы PREMIX	80
2.8.2. Подпрограмма OPPDIF. Моделирование пламен на противотоках	82
2.8.2.1. Математическая постановка задачи для подпрограммы OPPDIF	83
2.8.3. Задание граничных условий.....	85
2.8.4. Моделирование условий погасания пламени на противотоках.....	87
2.8.5. Химико-кинетические механизмы окисления и горения соединений, используемые при моделировании параметров пламен.....	90
2.9. Измерение скорости распространения пламени методом горелки Маха-Хебра	91
2.10. Стабилизация пламени на плоской горелке и определение скорости его свободного распространения методом баланса потока тепла на поверхности горелки	93
2.11. Обоснование метода МПМС для исследования структуры пламен, находящихся в близких к адиабатическим условиям.....	99
2.11.1. Тепловые возмущения пламени пробоотборником.....	99
2.11.2. Возмущения химической структуры пламени	101
2.12. Измерение эффективности ингибиторов методом чашечной горелки.....	108
2.13. Измерение эффективности ингибиторов методом "цилиндра"	110
2.14. Измерение эффективности ингибиторов при гашении турбулентного пламени (TARPF)	112
2.15. Измерение эффективности ингибирования водородо-воздушных и метано-воздушных пламен аэрозолем раствора солей	113
2.16. Определение эффективности гашения натурных очагов пламени аэрозолем раствора солей	114
2.17. Исследование горения микроструй водорода в воздухе	116
2.17.1. Температурный режим микросопла при диффузионном горении круглой микроструи водорода	117

2.17.2. Измерение концентрации веществ и температуры в пламени микроструй водорода	117
2.18. Изучение структуры и скорости распространения пламен $H_2/O_2/N_2$ с добавкой пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$	124
2.18.1. Измерение химической структуры пламени $H_2/O_2/N_2$ с добавкой пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$	124
2.18.2. Измерение скорости распространения $H_2/O_2/N_2$ с добавкой пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$	126
2.18.3. Измерение распределения температуры в пламени $H_2/O_2/N_2$ с добавкой пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$	127
2.18.4. Методика моделирования пламени $H_2/O_2/N_2$ с добавкой пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$	127
2.19. Изучение влияния добавки ТМФ на скорость распространения пламен смесей синтез-газа с воздухом	130
2.19.1. Измерение скорости распространения пламени синтез-газа с добавкой ТМФ.....	130
2.19.2. Методика моделирования скорости распространения и структуры пламени синтез-газа с добавкой ТМФ	131
2.20. Изучение влияния добавки труднолетучих антиприренов на структуру предварительно перемешанного $CH_4/O_2/N_2$ пламени	133
ГЛАВА 3. ИНГИБИРОВАНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННЫХ ПЛАМЕН ДОБАВКАМИ ФОС.....	137
3.1. Структура стабилизированных на плоской горелке пламен.....	137
3.1.1. $H_2/O_2/N_2$	137
3.1.1.1. Структура $H_2/O_2/N_2$ пламен без добавок	137
3.1.1.2. Структура $H_2/O_2/N_2$ пламени $D=9\%$, $\phi=1.1$. Калибровка масс-спектрометра по концентрации атомов Н и радикалов OH.....	139
3.1.1.3. Структура $H_2/O_2/N_2$ пламени $D=7.7\%$, $\phi = 2$	144
3.1.1.4. Структура $H_2/O_2/N_2$ пламени $D=20.9\%$, $\phi = 0.47$	146
3.1.1.5. Структура $H_2/O_2/N_2$ пламени $D=9 \%$, $\phi=1.6$ с добавкой 0.04 % ТМФ. Проверка модернизированного механизма ингибирирования пламен добавками ТМФ	147
3.1.1.6. Структура $H_2/O_2/Ar$ пламени с добавкой $Fe(CO)_5$	149
3.1.2. Структура пламен $CH_4/O_2/Ar$ с добавкой ТМФ	160
3.1.3. Структура пламени $C_3H_8/O_2/Ar$ с добавкой ТМФ	170
3.2. Скорость свободного распространения пламен с добавками ФОС	178
3.2.1. Влияние добавки ТМФ на скорость распространения пламен $H_2/O_2/N_2$	178

3.2.2. Анализ чувствительности скорости распространения пламени к константам скорости элементарных реакций в смесях $H_2/O_2/N_2$ с добавкой ТМФ	182
3.2.3. Модернизация механизма ингибиования пламен добавками ТМФ	187
3.2.4. Скорость распространения пламени $H_2/O_2/N_2$ с добавкой $Fe(CO)_5$	190
3.2.5. Скорость распространения пламени в смеси $CO/H_2/O_2/N_2$ с добавкой ТМФ	192
3.2.6. Скорость распространения пламени в смеси $CH_4/O_2/N_2$ с добавкой ТМФ	200
3.2.7. Скорость распространения пламени в смеси $C_3H_8/O_2/N_2$ с добавкой ДММФ и ТМФ	202
3.2.8. Анализ чувствительности скорости распространения пламени к константам скорости элементарных реакций в смесях $C_3H_8/\text{воздух}$ с добавкой ТМФ.....	207
3.2.9. Измерение эффективности ингибиования водородо-воздушных и метано-воздушных пламен аэрозолем растворов солей.....	211
3.3. Влияние добавок паров труднолетучих антипиренов на метано-воздушное пламя ($\phi=1.2$) стабилизированное на бунзеновской горелке	219
3.3.1. Структура метано-воздушного пламени с добавками паров труднолетучих антипиренов	219
3.3.2. Скорость распространения метано-воздушного пламени с добавками труднолетучих паров антипиренов	226
3.4. Разработка скелетных механизмов ингибиования пламен добавками ТМФ на основе экспериментальных исследований и методов численного моделирования	228
3.4.1. Скелетный механизм ингибиования и гашения водородного пламени добавками ТМФ	228
3.4.2. Скелетный механизм ингибиования и гашения метанового пламени добавками ТМФ	235
3.4.3. Скелетный механизм ингибиования и гашения пламен водорода и метана добавками ТМФ.....	239
3.4.4. Проверка скелетного механизма ингибиования.....	245
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ДИФФУЗИОННЫЕ ПЛАМЕНА	254
4.1. Раастяженные пламена	254
4.1.1. Структура диффузионного пламени на противотоках смесей CH_4/N_2 и O_2/N_2 с добавкой ТМФ, стабилизированного на противоточной горелке	254
4.1.1.1. Обоснование применимости метода зондовой молекулярно-пучково масс-спектрометрии для измерения химической структуры пламени на противотоках	254
4.1.1.2. Измерение концентраций атомов H, радикалов OH и основных фосфорсодержащих продуктов окисления ТМФ в пламени на противотоках $CH_4/N_2-O_2/N_2$	258

4.1.2. Изучение условий погасания диффузионного пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ с добавками ФОС в поток окислителя.....	263
4.1.3. Влияние фосфорсодержащих ингибиторов на концентрационные пределы распространения пламен в смесях $\text{CH}_4/\text{воздух}$	272
4.2. Гашение пламени в спутном потоке воздуха. Чашечная горелка	279
4.3. Гашение пламени в замкнутом объеме. Метод "цилиндра".....	284
4.4. Гашение турбулентного пламени. Метод TARPF	286
ГЛАВА 5. ДИФФУЗИОННОЕ ПЛАМЯ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СТРУИ H_2, ИСТЕКАЮЩЕЙ В ВОЗДУХ ИЗ МИКРОСОПЛА	288
5.1. Структура пламени микроструи водорода, истекающего с высокой скоростью из круглых сопел диаметром 0.03-5 мм в воздух	288
5.2. Температура металлического микросопла при различной скорости истечения потока H_2 .	293
5.3. Тепловая и химическая структура пламени высокоскоростной микроструи H_2 истекающей в воздух из круглого микросопла.....	294
5.4. Влияние добавок инертных и реагирующих газов в водород или в воздух на условия стабилизации пламени высокоскоростной микроструи H_2 при ее истечении в воздух	300
5.4.1. Диффузионное горение микроструи смеси водорода и метана	300
5.4.2. Диффузионное горение микроструи смеси водорода и гелия	303
5.4.3. Диффузионное горение микроструи смеси водорода и азота	304
5.4.4. Диффузионное горение микроструи смеси водорода и кислорода	305
5.4.5. Сравнение эффекта добавок различных газов в водород или в воздух на условия отрыва диффузионного пламени высокоскоростной микроструи топлива.....	309
ГЛАВА 6. СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СМЕСИ ПЛАМЕГАСИТЕЛЕЙ	317
6.1. Смесевые пламегасители - синергетические смеси- на основе ФОС.....	317
6.2. Тестирование синергетических смесей пламегасителей методом «цилиндра»	325
ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАЛИЙСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ ГОРЕНИЯ ДЛЯ ТУШЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ ОЧАГОВ ПОЖАРОВ.....	329
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	335
Список статей по теме диссертации в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования основных научных результатов диссертации	337
Список используемых сокращений	342
ЛИТЕРАТУРА.....	343

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований. Пожары и взрывы горючих веществ приносят огромный материальный ущерб и приводят к большим человеческим жертвам. По данным статистических исследований, в России в 2020 году прямой экономический ущерб 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-, угле- добывающие, а также для перспективной области альтернативной энергетики - водородной, данная проблема пожаро- и взрывобезопасности стоит наиболее остро. Для эффективного решения этой проблемы необходимо детальное понимание физико-химических механизмов воздействия огнетушащих веществ на процессы горения, в основе которых лежат разветвленные цепные химические реакции. Одним из интереснейших феноменов в науке о горении является ингибирирование химических реакций окисления топлива небольшими добавками некоторых веществ. Суть этого феномена заключается в замедлении или подавлении химической реакции окисления топлива веществами - ингибиторами путем блокирования активных центров или дезактивации активных частиц – радикалов с образованием малоактивных соединений. Важной особенностью является то, что ингибитор вводится в систему в существенно меньших концентрациях, чем концентрация основных реагентов, что позволяет эффективно управлять процессами горения и воспламенения. 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 теоретический поиск эффективных ингибиторов и пламегасителей, их различных комбинаций, методов их применения с целью предотвращения пожаров и взрывов.

Степень разработанности темы исследования. В России и за рубежом с начала прошлого века было выполнено большое количество исследований в области ингибирирования 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 разветвленных цепных химических реакций, таких как чл.-корр. РАН В.В. Азатян, акад. Н.М. Эммануэль, а также проф. О.П. Коробейников, проф. А.В. Еремин, проф. А.Н. Баратов и др. В целом, ингибиторами процессов горения является достаточно широкий

круг различных химических соединений, однако эффективность этих веществ значительно варьируется. 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 основная часть данной работы посвящена в основном исследованию ингибирующего эффекта этих соединений.

Исторически интерес к механизму реакций высокотемпературного пиролиза фосфорорганических соединений (ФОС) был связан с необходимостью обезвреживания химического оружия, такого как нервнопаралитические отравляющие вещества (ОВ), опасного как для людей, так и для окружающей среды. В США впервые было использовано обезвреживание ОВ сжиганием в специальных печах, а затем эта технология была реализована на военной базе на атолле Джонстон. При разработке технологии сжигания ОВ важным вопросом был механизм деструкции в пламени сложных фосфорорганических молекул. Под «деструкцией» имеется ввиду как термическое разложение (пиролиз) вещества так и его превращение при взаимодействии с другими соединениями, образующимися в пламени. С помощью исследования модельных соединений, представляющих безопасные имитаторы ОВ (триметилfosфат $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ (ТМФ), диметилметилфосфонат (ДММФ) $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{PO}$ и дизизпропилметилфосфонат ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{PO}$ (ДИМФ)) были получены химико-кинетические механизмы деструкции ФОС в условиях горения. Полученные в ходе этих исследований результаты проявили интересные свойства ФОС как ингибиторов горения, которые, в отличие от фреонов (например, таких как CF_3Br), не разрушают озоновый слой Земли и поэтому ФОС могут рассматриваться как экологически чистые пламегасители. Помимо фосфорсодержащих соединений, эффективными ингибиторами являются многие металлсодержащие соединения (как органические, так и неорганические), в основном это соединения щелочных и щелочноземельных металлов, а также некоторые химические элементы переходной группы. В данной работе проведено обобщение экспериментальных и теоретических данных по механизму и кинетике химических процессов в пламенах с добавками фосфор- и металлсодержащих ингибиторов и пламегасителей, как полученных автором диссертации, так и взятых из литературы.

Цель и задачи работы. Целью диссертационной работы явилось 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 или в воздух.

5. Поиск эффективных комбинированных огнетушащих составов на основе химически активных ингибиторов горения 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 волне горения. Данные по тепловой и химической структуре пламен с добавками фосфор- и металлсодержащих соединений при атмосферном давлении, полученные в данной работе, являются новыми и оригинальными. Результаты идентификации атомов Н и радикалов OH, 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 влияние добавок фосфор- и металлсодержащих ингибиторов на скорость распространения пламени в предварительно перемешанных горючих смесях, пределы распространения предварительно перемешанных и диффузионных пламен, условия их гашения было изучено впервые. На основе комплекса полученных экспериментальных результатов было проведено уточнение детального химико-кинетического механизма ингибирования пламен фосфорсодержащими соединениями, а также предложены скелетные механизмы ингибирования водородных и метановых пламен добавкой ТМФ. Новизна работы также заключается в экспериментальном изучении комбинированных пламегасителей, состоящих из химически активных ингибиторов и инертных разбавителей, результатом чего является нахождение эффективных комбинированных пламегасителей, в которых проявляется синергетический эффект различных по механизму действия компонентов. Помимо этого, в данной работе впервые изучена структура диффузионных пламен микроструй водорода, истекающих в воздух с околозвуковой скоростью и обнаружена двухзонная структура таких пламен, которая обуславливает большой диапазон скоростей потоков горючего, в котором возможна стабилизация данных пламен. Также впервые было изучено

влияние добавок инертных и реагирующих газов в водород или в воздух на диапазон стабильного горения высокоскоростных микроструй таких газовых смесей.

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 металлоксодержащих ингибиторов. Эти данные необходимы для проверки и уточнения химико-кинетических механизмов процессов в пламенах с добавками химически активных пламегасителей и ингибиторов. Обзор результатов численного моделирования процессов в пламенах с добавками фосфор- и металлоксодержащих веществ указывает на недостаточную точность предсказаний важных параметров процессов горения, таких как скорость распространения пламени, концентрационные пределы распространения, условия гашения, с помощью существующих химико-кинетических моделей в широком диапазоне условий. 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 ингибирования (детальные и сокращенные) могут быть использованы для численных расчетов параметров горения пламен, содержащих добавки фосфор- и металлоксодержащих ингибиторов, в том числе при 3D моделировании процессов в практически важных устройствах – 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 металлоксодержащих 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 углеводородов с кислородом;
- концентрационные пределы распространения предварительно перемешанных и условия гашения предварительно неперемешанных пламен углеводородов с кислородом.

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 металлсодержащих соединений, газообразных смесей фосфорсодержащих ингибиторов горения и инертных разбавителей, способ применения этих огнетушащих составов для тушения очагов пожаров.

Степень достоверности результатов. В диссертационной работе достоверность представленных выводов и 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 результатов исследований в рецензируемых зарубежных журналах и предоставлении устных докладов на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на 29 международных и 17 Всероссийских научно-технических конференциях: Международные Симпозиумы по горению: 29 (Саппоро, Япония, 2002), 30 (Чикаго, США, 2004), 31 (Гейдельберг, Германия, 2006), 32 (Монреаль, Канада, 2008), 33 (Пекин, Китай, 2010), 34 (Варшава, Польша, 2012), 36 (Сеул, Южная Корея, 2016), 37 (Дублин, Ирландия, 2018); Технические рабочие конференции по замене хладонов (Альбукерке, США, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006); Международная

Конференции по горению и детонации - Мемориал Зельдовича II (Москва, Россия, 2004); 4 Азиатско-тихоокеанская конференция по горению (Нанкин, Китай, 2003); Международный симпозиум "Горение и атмосферное загрязнение" (Санкт-Петербург, Россия, 2003); 5-ая Международная конференция "Природные пожары: возникновение, распространение, тушение и экологические последствия" (Томск, Россия, 2003); 2, 3 и 4 Международные конференции-школы по применению масс-спектрометрии в химической физике, биофизике и экологии (Звенигород, Россия, 2004, 2007, 2010); Европейский семинар по горению (Лувен-ла-Нев, Бельгия, 2005); 5, 6, 7, 8, 9 Международный Семинар по структуре пламени (Новосибирск, Россия, 2005; Брюссель, Бельгия, 2008; Новосибирск, Россия, 2011; Берлин, Германия, 2014; Новосибирск, Россия, 2017); 7-ой Международный симпозиум по опасности, предотвращению и подавлению промышленных взрывов ((Санкт-Петербург, Россия, 2008), Всероссийская конференция с международным участием «Пожары в лесных экосистемах Сибири» (Красноярск, Россия, 2011); 10 Азиатско-Тихоокеанский симпозиум по науке о пожарах и технологии (Цукуба, Япония, 2015); 7-ой Международный Симпозиум по «Неравновесным процессам, плазме, горению и атмосферным явлениям» (Сочи, Россия, 2016); XIII Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (Черноголовка, Россия, 2005); Научно-практическая конференция «Проблемы совершенствования природной, техногенной и пожарной безопасности населения и территорий муниципальных образований субъектов Российской Федерации Сибирского федерального округа» (Новосибирск, Россия, 2008); V Международный научный конгресс «ГЕО-СИБИРЬ-2009» (Новосибирск, Россия, 2009); Научно-практический международный конгресс «Совершенствование системы управления, предотвращения и демпфирования последствий чрезвычайных ситуаций регионов и проблемы безопасности жизнедеятельности населения» (Новосибирск, Россия, 2010); XVII Рабочая группа «Аэрозоли Сибири» (Томск, Россия, 2010), Всероссийская научная конференция «XXX Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск, Россия, 2012); VII Международная научная конференция "Дистанционные методы зондирования земли и фотограмметрия, мониторинг окружающей среды, геоэкология" (Новосибирск, Россия, 2012); Международный научный конгресс «СИББЕЗОПАСНОСТЬ-СПАССИБ-2012» (Новосибирск, Россия, 2012); 24-ой Международная научно-практическая конференции по проблемам пожарной безопасности (Балашиха, Россия, 2012); 2-ая Международная конференция "Динамика и структура волн горения" (Владивосток, Россия, 2014); Международный научный конгресс «СИББЕЗОПАСНОСТЬ-СПАССИБ-2013» (Новосибирск, Россия, 2013); Международный научный конгресс «СИББЕЗОПАСНОСТЬ-2015» (Новосибирск, Россия, 2015); IX Всероссийская конференция с международным участием "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения" (Новосибирск, Россия, 2015); Всероссийская научно-техническая

конференция «АВИАДВИГАТЕЛИ XXI ВЕКА» (Москва, Россия, 2015); Всероссийская школа-конференция «Химия и физика горения и дисперсных систем» (Новосибирск, Россия, 2016); XXXIII Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, Россия, 2017); XXXIV Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, Россия, 2018); X Всероссийская конференция "Горение топлива: теория, эксперимент, приложения" (Новосибирск, Россия, 2018).

Публикации. Результаты исследований, которые представлены в докторской работе, опубликованы в 111 печатных работах, из них 43 в журналах (все входят в систему Scopus), рекомендованных ВАК, а также получены 4 патента на изобретения.

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. Кроме того, автор принял участие в постановке задач по численному моделированию структуры, скорости распространения, пределов распространения и условий гашения исследованных пламен, обсуждении результатов для всех исследованных в представленной работе систем, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме докторской работы.

Соответствие специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Докторская 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.

Объем и содержание работы. Докторская работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка статей по теме докторской, списка сокращений, списка использованной литературы, и содержит 371 страницу текста, 189 рисунков, 34 таблицы и список использованных источников из 311 наименований.

Благодарности. Автор искренне благодарен главному научному сотруднику лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ им. В.В. Воеводского СО РАН д.ф.-м.н. профессору Коробейничеву О. П. за научное руководство работой, обсуждение и интерпретацию результатов; зав. лабораторией №8 ИТПМ им. С.А. Христиановича СО РАН, главному научному сотруднику, д.ф.-м.н. профессору Козлову В. В. за сотрудничество и руководство работой по исследованию горения высокоскоростных микроструй газов; благодарит сотрудников лаборатории КПГ ИХКГ СО РАН: к.ф.-м.н. Куйбиду Л. В., к.х.н. Шварцберга В. М., к.ф.-м.н. Чернова А. А., д.ф.-м.н. Палецкого А. А. за помощь в проведении экспериментов на автоматизированных масс-спектрометрических комплексах, обсуждение

результатов; к.ф.-м.н. Большову Т. А. за предоставленные данные по моделированию структуры пламен; к.ф.-м.н. Терещенко А. Г. за помошь в проведении экспериментов, изготовление кварцевых пробоотборников и микротермопар; к.ф.-м.н. Князькова Д. А., к.ф.-м.н. Картошову (Рыбицкую) И. В., к.ф.-м.н. Якимова С. А., к.ф.-м.н. Герасимова И. Е. за участие в проведении экспериментов, обсуждение результатов; сотрудников лаборатории №8 ИТПМ им. С.А. Христиановича СО РАН Литвиненко Ю. А., Грек Г. Р. за помошь в проведении экспериментов по исследованию горения высокоскоростных микроструй газов.

Особая признательность Надежде Владимировне Шмаковой, Анне Андреевне Шмаковой и Зареме Афанасьевне Шмаковой за заботу и понимание.

Эта работа выполнялась при поддержке фонда ИНТАС по гранту № 03-51-4724, фонда CRDF по гранту № RC1-2386-NO-02, фонда РФФИ по гранту № 07-03-11005, программы СО РАН в рамках грантов для молодых ученых №76, интеграционному проекту СО РАН № 37, Фонда содействия отечественной науке, Российского научного фонда по гранту № 16-19-10330.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Ингибиторы горения и пламегасители

Возможность управления процессами горения с помощью физических или химических воздействий достаточно давно известна и широко используется в технике. В отличие от физического воздействия, "химически активные вещества способны оказать довольно сильное влияние на процессы горения даже при достаточно малых концентрациях, поэтому их использование для управления горением наиболее эффективно" [1]. Механизм действия химически активных ингибиторов горения связан не с разбавлением реакционной среды и понижении за счет этого температуры в пламени (например, как в случае введения в горючую смесь инертных газов, таких как N_2 , CO_2 и т.д.), а обусловлен, главным образом, их взаимодействием с атомами и радикалами в пламени. Поэтому при небольших концентрациях ингибитора его эффект в основном связан с механизмом гибели ключевых носителей цепных реакций в пламенах – H , O и OH , однако при значительном повышении концентрации теплофизический эффект добавки ингибитора становится существенным. Примером таких процессов является окисление смесей водорода и углеводородов с добавками применяемых в пожаротушении фтор-, бром- и хлоралканов. Галоидалькильные радикалы, образующиеся в первичных реакциях этих добавок, участвуют в реакциях рекомбинации атомов H , т.е. приводят к обрыву цепей [1]. Помимо галогенсодержащих углеводородов в качестве ингибиторов горения также могут выступать непредельные углеводороды и их смеси. В ИСМАН в качестве ингибитора была предложена и испытана смесь АКАМ, состоящая из 17% пропилена, 41% бутана и 42% пропана. Результаты исследований показывают, что минимальная концентрация АКАМ, необходимая для предотвращения воспламенения смесей H_2 /воздух любого состава, т.е. «пиковая концентрация» ингибитора, составляет 9.5 % об., в то время как, например, для Ag она составляет более 85% об. Добавка всего 2.5% об. ингибитора АКАМ в смеси H_2 /воздух приводит к снижению верхнего концентрационного предела для с 75 до 45%, а при такой же добавке Ag верхний предел снижается лишь до 73%. Более высокая эффективность ингибиторов по сравнению с инертными разбавителями, а также зависимость эффективности от химических свойств ингибитора являются непосредственным и прямым показателем того, что ингибиторы реагируют с носителями цепей, в результате чего эти частицы заменяются на другие соединения, неспособные регенерировать активные центры [1].

В настоящее время известно и изучено большое количество химически активных ингибиторов горения, эффективность которых может различаться более чем порядок из-за различия химии их превращения в условиях горения [2]. Тем не менее, их общая черта – способность уменьшать концентрацию активных частиц в зоне реакций горения путем их связывания либо с молекулой исходного ингибитора, либо с его реакционными продуктами.

Типичным примером ярко выраженного химического механизма ингибирования является действие хладона CF_3Br (halon 1301) и аналогичных ему веществ на горение углеводородов, в процессе которого происходит цепочка реакций молекулы фреона с атомами H с образованием HBr: $\text{CF}_3\text{Br} + \text{H} \rightarrow \text{HBr} + \text{CF}_3$ [3-6]. Затем эта цепь превращений продолжается - HBr реагирует с атомом H с образованием H_2 : $\text{HBr} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$, а образовавшийся атом Br реагирует с атомами H, образуя снова HBr, в результате чего цепочка превращений бромсодержащих веществ, начавшаяся с CF_3Br , замыкается в цикле $\text{HBr} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{HBr}$. Как можно видеть, в этом случае происходит каталитическая рекомбинация атомов водорода с образованием молекулярного водорода $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$, т.е. продукты реакций бромсодержащих ингибиторов катализируют обрыв цепных разветвленных химических реакций.

Несмотря на "высокую ингибирующую способность и эксплуатационные свойства, производство хладонов типа CF_3Br было запрещено Монреальской конвенцией в 1990 г. в связи с их вредным воздействием на озоновый слой атмосферы Земли" [7]. Это инициировало поисковые исследования по замене запрещенных хладонов на новые эффективные и экологически безопасные пламегасители. Такие вещества должны удовлетворять набору требований по физико-химическим свойствам и экологической безопасности. В работе [8] приведен обзор потенциальных пламегасителей, многие из которых имеют сравнимую с CF_3Br (или выше) эффективность пламегашения, низкую озоноразрушающую способность, малую токсичность исходного пламегасителя и продуктов его распада в пламени, хорошую совместимость с большинством конструкционных материалов. Однако не все пламегасители удовлетворяют одновременно полному комплексу этих требований. Например, фтор- и йодсодержащие алканы (CF_4 , CF_3H , CF_3I , C_2F_6 , C_2HF_5 и т.д.) не оказывают вредного воздействия на озоновый слой. По механизму действия они схожи с CF_3Br – в пламени происходит их разложение на HF (HI) и F_2 (I_2), которые затем реагируют с ключевыми носителями цепных реакций в зоне горения и снижают их концентрацию и тем самым вызывают тушение пламени [9]. Однако пламегасители из этого класса веществ имеют относительно высокую огнетушащую концентрацию [10-13], а также их эффективность ингибирования метано-воздушных пламен значительно меньше, чем у бромсодержащих хладонов [14-15]. Как отмечено в работе [8], фторсодержащие алкены (например,

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$), хлорсодержащие алканы (например, CHCl_2CF_3 , CHClF_2), бром- и фторсодержащие эфиры (например, $\text{CHF}_2\text{-O-CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{-O-CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{-O-C}_4\text{F}_9$, $\text{CF}_3\text{CHOHCH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_3\text{CHOHCH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2=\text{CBr}(\text{OCF})_3\text{CFCF}_3$, $\text{CH}_3\text{-O-CF}_2\text{CHBrF}_2$), серосодержащие соединения (например, SF_6 , SF_5Br , SF_5Cl , SF_5SF_5) имеют относительно высокую, по сравнению с CF_3Br , огнетушащую концентрацию и поэтому малоперспективны как пламегасители.

В монографии Баратова [16] указано, что наиболее перспективными являются огнетушащие вещества, эффективно замедляющие химические реакции в пламени, т.е. ингибиторы реакций окисления топлива. К этому классу огнетушащих веществ относятся смеси на основе частично или полностью галогенированных углеводородов. Эффективность галогенированных углеводородов как огнетушащих агентов увеличивается при переходе от фторированных к йодированным производным в последовательности $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$. Также в этой монографии отмечено, что более эффективных ингибиторов (по сравнению с уже известными бром-, йод- и фторзамещенными углеводородами) среди галогенированных углеводородов, по-видимому, не существуют и необходимо искать ингибиторы среди других типов химических соединений. Определенную перспективу в этом отношении имеют некоторые металлорганические вещества, обладающие антидетонационными свойствами, например, такие как карбонилы никеля и железа, тетраэтилсвинец. Хотя подобные вещества не применяются как огнетушащие вещества, тем не менее, изучение химического механизма их ингибирующего эффекта представляется достаточно важным как с теоретической точки зрения, так и с практической стороны в плане поиска наиболее эффективных комбинированных огнетушащих средств [16].

Одним из эффективных ингибиторов горения является пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [2, 17-21], его эффективность на 2 порядка выше, чем CF_3Br . Такая высокая эффективность $\text{Fe}(\text{CO})_5$ объясняется большим числом возможных степеней окисления железа, что приводит к образованию в пламени большого числа различных окислов железа, вступающих в реакции с атомами и радикалами в пламени (H , O и OH), в результате этого происходит их рекомбинация [20]. Марганец- и оловосодержащие соединения изучены слабо, но из имеющихся литературных данных следует, что они так же являются эффективными пламегасителями [19, 22-23]. Так, например, добавка ацетилацетоната марганца $(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{Mn}$ в предварительно не перемешанное пламя этанол-воздух, стабилизированное на горелке со встречными потоками, приводит к более сильному ингибирующему эффекту, чем в случае добавки пентакарбонила железа [23]. Тем не менее, марганец- и оловосодержащие соединения, как и пентакарбонил железа, обладают высокой токсичностью и поэтому малоперспективны для практического применения [8].

Такие вещества, как NaHCO_3 , KHCO_3 , K_2SO_4 , а также TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_3 проявляют высокую эффективность [24-26] и имеют низкую токсичность, однако, например, TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_3 при взаимодействии с H_2O могут гидролизоваться и выделять HCl , поэтому такие соединения малоперспективны для практического применения.

В ряде работ по определению эффективности гашения пламен с помощью аэрозолей водных растворов различных солей были исследованы NaCl , NaHCO_3 , MgCl_2 , CaCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , KCl , LiI , CH_3COOK , NaOH и другие [13, 27-37]. Как показали эти работы, некоторые из вышеперечисленных веществ обладают более сильным ингибирующим эффектом, чем CF_3Br . Механизм воздействия аэрозоля растворов этих соединений на пламя заключается в том, что сначала происходит испарение воды из аэрозольных частиц, а затем конденсированные вещества разлагаются в пламени с образованием лабильных соединений (оксидов и гидроксидов металлов), взаимодействующих с радикалами OH и атомами H , O , что приводит в конечном итоге к их гибели (рекомбинации). Так как эти радикалы являются ключевыми в цепных реакциях горения топлив, то при снижении их концентрации в зоне пламени происходит замедление скорости окисления топлива (скорости тепловыделения) и возможно достижение момента полного погасания пламени. Перспективными ингибиторами являются соединения, имеющие высокое содержание калия, например, желтая кровяная соль ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), калия гексацианоферрат(II)), однако его эффективность в виде водного раствора ранее не исследовалась.

Тапскот и соавт. в качестве перспективных пламегасителей предложили рассмотреть "бромсодержащие алкены (например, $\text{CH}_2=\text{CBrCF}_3$, $\text{CHBr}=\text{CHCF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCBrF}_2$), фтор- и бромфторамины (например, $\text{N}(\text{CF}_3)_2(\text{CF}_2\text{CHF}_2)$, $\text{N}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3$ и т.п.), а также фосфорорганические соединения (далее - ФОС)" [8].

Среди ФОС наиболее интересны как потенциальные пламегасители органические эфиры ортофосфорной кислоты - trimethylfosfat (TMF, $(\text{OCH}_3)_3\text{PO}$), диметилметилфосфонат (ДММФ, $(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)\text{PO}$), а также PCl_3 и POCl_3 . Токсичность большинства фосфорорганических эфиров достаточно низкая. Кроме того, ФОС не влияют на озоновый слой атмосферы, а также на потепление климата Земли. Органические фосфаты являются совместимыми с большинством конструкционных материалов в отсутствии гидролиза.

Органические эфиры фосфорной кислоты имеют достаточно высокие температуры кипения, значения которых для некоторых ФОС представлены в Таблице 1 [38]. Уменьшить температуру кипения ФОС можно путем фторирования [8]. Например, температура кипения $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ составляет 157.9°C , а частичное фторирование алкильных заместителей позволяет почти на 30°C уменьшить температуру кипения, которая для $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$ составляет 131°C .

Дальнейшее замещение оставшихся атомов водорода фтором, теоретически позволит ещё сильнее уменьшить температуру кипения.

Исследования большого количества различных "фосфорсодержащих соединений показало, что их небольшая добавка способна существенно уменьшать скорость свободного распространения пламени" [19, 20, 39, 40] и эффективно гасить пламя [41, 42].

Таблица 1. Температуры кипения некоторых органических эфиров фосфорных кислот

Название	Формула	Температура кипения, при 760 мм. рт. рт., °C
Триметилfosфат, ТМФ	O=P(OCH ₃) ₃	197
Диметилметилфосфонат, ДММФ	O=P(CH ₃)(OCH ₃) ₂	181
Триметилfosфит	P(OCH ₃) ₃	111.5
Диэтилметилфосфонат	O=P(C ₂ H ₅)(OCH ₃) ₂	194
Диэтилэтилфосфонат	O=P(C ₂ H ₅)(OC ₂ H ₅) ₂	198
Триэтилfosфит	P(OC ₂ H ₅) ₃	157.9

Ласк и Вагнер [19] путем измерения скорости распространения пламени гексано-воздушной смеси определили концентрации фосфорсодержащих веществ, таких как (CH₃O)₃PO, (C₂H₅O)₃PO, PCl₃, PBr₃, PSCl₃, PSBr₃, при добавке которых относительное уменьшение скорости горения составляет 30 %, что позволило ранжировать вышеперечисленные вещества по относительной эффективности, а также продемонстрировало, что данные соединения являются более эффективными ингибиторами, чем Cl₂, Br₂ и CCl₄. Также в работе [8] было показано, что относительная эффективность POCl₃ как ингибитора в 10 раз выше, чем у Cl₂.

По данным работ Макдональда и соавт. [43-45], а также Вайнера и соавт. [46] добавки ДММФ и ТМФ в 2-4 раза более эффективно действуют в предварительно не перемешанных метано- и пропано-воздушных пламенах, чем введение CF₃Br. Авторы с использованием горелки на встречных потоках горючего и окислителя показали, что степень растяжения пламени на пределе гашения уменьшается на 35 % при введении добавки 0.15 % об. паров этих соединений. По данным Тапскота и соавт. [47-48], эффективность ДММФ и ТМФ приблизительно в 40 раз больше, чем у N₂, и в 2-4 раза выше, чем у CF₃Br.

Явера, Питз и Вестбрук сравнили влияние добавок галогеносодержащих (HBr, CF₃Br) и фосфорсодержащих добавок (ДММФ, зарин) на скорость распространения стехиометрического предварительно перемешанного пропано-воздушного пламени при атмосферном давлении [40]. Полученные в этой работе результаты подтвердили сделанные

ранее выводы о том, что ФОС в предварительно перемешанных пламенах являются более эффективными ингибиторами по сравнению с галогеносодержащими веществами.

Интересно то, что большинство фосфорорганических соединений имеют достаточно близкий ингибирующий эффект. При изучении влияния добавок ДММФ, ТМФ, а также $(C_2H_5O)_3PO$ и H_3PO_4 в предварительно не перемешанное метано-воздушное пламя на встречных потоках было показано, что эти вещества показывают практически равный ингибирующий эффект [40]. Исходя из имеющихся литературных данных, ингибирующая эффективность практически не зависит от структуры молекулы исходного вещества, а обуславливается наличием в нём атомов фосфора [49].

Механизм ингибирующего действия фосфорсодержащих веществ в пламенах, как было показано в ряде исследований, состоит в их катализитическом влиянии на процессы рекомбинации атомов и свободных радикалов, а именно во взаимодействии радикалов (OH , H , O) с оксидами фосфора и фосфорными кислотами (PO , PO_2 , $HOPo$, $HOPo_2$), являющихся конечными продуктами деструкции исходных ФОС. Обзор химико-кинетических механизмов для различных топливных систем с добавками фосфорсодержащих соединений приведен в последующем разделе.

Как было отмечено в упомянутой выше монографии Баратова [16], поиск принципиально новых огнетушащих составов, обладающих ингибирующими свойствами, - задача чрезвычайно сложная. Вместе с тем существующие огнетушащие средства уже не совсем соответствуют уровню развития современной индустрии, предполагающего значительные площади (объемы) производственных зданий, применение различных пожароопасных материалов, а также скопление на малой площади огромного их количества. Поэтому проблема поиска новых средств пожаротушения, во много раз более эффективных чем существующие, является чрезвычайно острой. Как уже признано, наиболее перспективный путь решения этой проблемы заключается в изучении и применении комбинированных огнетушащих средств, т.е. смесей ингибиторов различной химической природы. Такой подход обоснован тем, что воздействие на процессы горения различных ингибирующих компонентов огнетушащего состава взаимно дополняется и усиливается, а также улучшаются условия их доставки в очаг пожара [16].

Впервые создание подобных комбинаций пламегасителей в нашей стране было предпринято еще в 70-х годах путем смешения бромсодержащих хладонов с диоксидом углерода и азотом. Новизна этих разработок заключается в сочетании флегматизирующих и ингибирующих горение веществ, в результате чего реализуется эффект синергизма и обеспечивается повышение эффективности таких комбинированных составов [50]. Как показали проведенные испытания, при тушении водорода экономия хладона 114B2 ($C_2F_4Br_2$)

достигает почти 15 крат при разбавлении воздуха азотом примерно в три раза, а при тушении нефтепродуктов – почти на порядок при уменьшении содержания кислорода в воздухе всего примерно на 1.5%. Механизм столь сильного повышения эффективности ингибиторов при сравнительно умеренном разбавлении воздуха обусловлен тем, что горючая среда становится более богатой и ингибирование резко усиливается даже при небольшом обогащении горючей среды [16].

В дальнейшем комбинированные газовые огнетушащие составы получили развитие и за рубежом. В работе Лотта и соавт. [51] исследовалось огнетушащая способность смесей, содержащих до 90% (об.) CO₂ или N₂ и до 10% (об.) CF₃Br или CF₂ClBr. Измерение огнетушащей концентрации этих смесей методом «cup burner» показало, что при указанных соотношениях компонентов достигается уменьшение расхода хладона в 3-4 раза и диоксида углерода примерно в 3 раза. В работе [52] была численно изучена ингибирующая эффективность бинарных смесей CF₃Br и CF₃H с инертными огнетушащими компонентами. В случае смесей инертных газов (CO₂+N₂) или CF₃H и N₂ синергизм не обнаруживается, а для смеси CF₃Br+N₂ синергизм имеет место. Баратов А.Н. связывает эффект синергизма в подобных системах с тем, что при разбавлении воздуха и уменьшении температуры пламя становится как бы более «химическим», концентрация активных центров становится более сверхравновесной и пламя более чувствительно к влиянию химически активного ингибитора [16]. К сожалению, в зарубежных работах отсутствуют ссылки на отечественные работы, которым по праву принадлежит приоритет в создании комбинированных огнетушащих составов. Во ВНИИПО МЧС России был разработан комбинированный огнетушащий состав ТФМ-18И, состоящий из 90% (масс.) CF₃H и 10% (масс.) CH₃I, в котором добавка йодсодержащего ингибитора обеспечивает синергетический эффект [16].

В монографии Азатяна и Денисова [1] отмечено, что механизм действия синергетических смесей ингибиторов может соответствовать одному из 3-х вариантов: 1. Один из ингибиторов приводит к обрыву реакционных цепей, а второй уменьшает скорость их инициирования; 2. Исходные компоненты (ингибиторы или не ингибиторы), взаимодействуют между собой и дают эффективный ингибитор; 3. Промежуточные продукты превращения ингибиторов вступают в реакцию между собой и взаимно усиливают действие друг друга. В реальности механизм действия синергетических смесей редко относится только к одному из указанных выше вариантов полностью, как правило, он представляет комбинацию различных механизмов взаимодействия [1].

Интересно отметить, что в работе [53] явление синергизма было обнаружено на примере совместного действия галона 114B2 (C₂F₄Br₂) и треххлористого азота на скорость горения водородо-воздушных смесей при нормальном давлении. Интерпретация автора заключается в

том, что радикал, образованный от галона 114B2, перехватывает радикалы от треххлористого азота (нелинейный обрыв цепей), которые в отсутствии галона частично продолжают реакционные цепи. В отдельной серии экспериментов исследовалась также возможность antagonизма ингибиторов, предсказанного авторами в работе [54] на основе анализа влияния диоксида азота и пропана на первый предел самовоспламенения водорода с кислородом. Как было уже указано выше, синергизм совместного действия присадок на неразветвленно-цепные процессы, как правило, объясняют взаимодействием присадок и продуктов их превращения между собой [55]. Однако в разветвленно-цепных процессах неаддитивный характер совместного влияния присадок на кинетику процесса и на концентрационные пределы возможен также без реакций между присадками или продуктами их превращений, что подтверждается в ряде работ по изучению влияния смесей инертных газов и химически активного ингибитора (CF_3H) на горение метано-воздушных смесей [56-59]. В этих работах явление синергизма было использовано для практического уменьшения минимальных концентраций ингибитора, предотвращающих воспламенение метано-воздушных смесей. Таким образом, поиск и изучение комбинированных огнетушащих составов, в которых их компоненты проявляют взаимный синергизм, представляет интерес как с точки зрения фундаментальных исследований химии процессов ингибирования, так для практического использования для предотвращения взрывов и при тушении пожаров.

1.2. Химия и кинетика реакций ингибиования пламен добавками фосфорсодержащих соединений

Как уже было упомянуто в предыдущем разделе, фосфорорганические соединения (ФОС) являются одними из возможных заменителей фреонов, запрещенных Монреальской конвенцией. Эти вещества демонстрируют высокую ингибирующую эффективность в различных пламенах, не разрушают озоновый слой земной атмосферы, а также многие из них практически не токсичны. Поиск методов уничтожения нервнопаралитических отравляющих веществ (ОВ), применявшимся в качестве химического оружия (ХО) стал причиной интереса к исследованиям механизма термического разложения и горения ФОС. Помимо методов кислотного и щелочного гидролиза в растворах, был предложен метод обезвреживания ОВ путем сжигания в специальных печах-инсинераторах. Предложенный метод сжигания ОВ был всесторонне изучен в большом количестве работ, обзор которых представлен в диссертации Ильина С.Б. [60]. Впервые практическое крупномасштабное внедрение технологии уничтожения ОВ сжиганием было реализовано на атолле Джонстон в США [61, 62]. Однако перед практической реализацией этого метода необходимо было выяснить детальный механизм деструкции в пламенах модельных фосфорорганических веществ, являющихся нетоксичными имитаторами ОВ. В ходе этих исследований были получены разнообразные экспериментальные данные, свидетельствующие о ингибирующем влиянии ФОС на процессы горения, что стало предпосылкой их изучения как возможных пламегасителей.

Среди работ по изучению механизма ингибиования пламен добавками ФОС, в которых впервые были экспериментально установлены основные продукты их деструкции, необходимо выделить работу Хэсти и Боннелла [63]. Эти исследователи методами молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и оптической спектроскопии измерили уменьшение концентраций ключевых радикалов при введении в пламя добавки триметилфосфата (ТМФ). Также в пламени был идентифицирован ряд фосфорсодержащих соединений, таких как РО, РО₂, НРО и НОРО₂. Однако авторы не проводили прямые калибровки по этим веществам и поэтому смогли только оценить их концентрацию, используя литературные данные по сечениям ионизации. Главными результатами работы Хэсти и Боннелла является "установление связи между введением добавки ТМФ и уменьшением концентраций активных соединений в пламени" [63], а также предложенный этими авторами набор из 10 химических реакций с участием РО, РО₂, НОРО и НРО, который на качественном уровне позволил интерпретировать эффект добавки ТМФ на рекомбинацию Н и ОН в пламенах метана и водорода.

Последующие достижения в исследовании механизма действия добавок ФОС в пламенах были сделаны Тваровски [64-67]. Идея его работ заключалась в проверке возможности

увеличения эффективности реактивного прямоточного двигателя с помощью добавления в топливо (H_2) фосфорсодержащих соединений. Тваровски с помощью метода лазерно-индукционной флуоресценции (ЛИФ) исследовал влияние добавки фосфина (PH_3) в водород-кислородную смесь на скорость рекомбинации H и OH в пламени. Было установлено, что добавка 0.06 % об. фосфина приводит к уменьшению концентрации радикала OH в пламени за время на порядок меньшее, чем это наблюдается в аналогичных условиях без добавки фосфина. На основании этих фактов Тваровски предположил, что продукты горения фосфина, такие как PO , PO_2 , HOP , HOP_2 , являются катализаторами рекомбинации H , O , OH , и предложил механизм каталитической рекомбинации этих радикалов в реакциях с оксидами и оксикислотами фосфора [64]. В следующих своих работах Тваровски дополнил изначально предложенный механизм новыми реакциями и константами их скорости [65-67], в результате чего был создан состоящий из 162 реакций и 17 фосфорсодержащих соединений (PH_3 , PH_2 , PH , P , P_2 , P_4 , HOP , HOP_2 , HPO , P_2O , P_2O_2 , H_2PO , H_3PO , PO , PO_2 , PO_3 , P_2O_3) детальный химико-кинетический механизм [66]. Разработанная Тваровски химико-кинетическая схема составляет основу всех последующих моделей с участием ФОС.

Наряду с иностранными исследователями, российские ученые также внесли большой вклад в изучение механизмов ингибиования процессов горения фосфорсодержащими соединениями. В лаборатории КПГ ИХКГ СО РАН (Новосибирск) были систематически изучен механизм деструкции ряда ФОС, таких как ТМФ, ДММФ, дизопропилметилфосфонат (ДИМФ), в различных пламенах [60, 68-75].

Коробейников и соавторы "измерили профили концентраций промежуточных и конечных продуктов деструкции ДММФ в предварительно перемешанном $H_2/O_2/Ar$ пламени с добавкой 0.2 % ДММФ при давлениях 6.27 и 10.13 кПа (47 и 76 торр)" [68, 69]. В этих работах было обнаружено, что ключевыми промежуточными продуктами деструкции ДММФ являются метилфосфоновая кислота $(HO)_2(CH_3)PO$ и метилметилфосфонат $(CH_3O)(HO)(CH_3)PO$, а также были идентифицированы конечные фосфорсодержащие продукты горения ДММФ - PO , PO_2 , HOP , HOP_2 и $PO(OH)_3$. На основе экспериментально измеренных профилей концентраций фосфорсодержащих веществ был предложен общий механизм превращений ФОС в исследованных пламенах, в котором первичными реакциями превращения ФОС являются реакции замещения CH_3 - и CH_3O - групп радикалами H и OH [68].

Первый химико-кинетический механизм деструкции ДММФ в $H_2/O_2/Ar$ пламени при субатмосферном давлении (6.3 кПа (47 торр)) [69] был разработан на основе результатов экспериментальных измерений профилей концентраций фосфорсодержащих соединений в этом пламени [68] и выполненных Мелиусом расчетов энталпий образования ключевых фосфорсодержащих веществ [76]. Согласно этим работам, последовательность начальных

стадий деструкции ДММФ следующая: ДММФ \rightarrow (CH₃)PO(OH)(OCH₃) \rightarrow (CH₃)PO(OH)(OH) \rightarrow H₃PO₄ \rightarrow конечные продукты. Детальная схема превращения ДММФ в пламени показана на Рисунке 1 [69]. На этом рисунке рядом с формулами веществ приведены их молекулярные массы и рядом со стрелками величины энталпии реакций (в скобках, в кДж/моль) [76].

Показанный на Рисунке 1 механизм в дальнейшем был дополнен предложенными Тваровски реакциями [65-67], а затем с помощью такого механизма была рассчитана химическая структура одномерного ламинарного пламени предварительно перемешанной смеси H₂/O₂/Ar с добавкой 0.2% ДММФ и сопоставлена с полученными в работе [69] экспериментальными данными. Анализ полученных данных расчета и эксперимента показал, что использование в механизме рекомендованных Тваровски [64] величин констант скорости

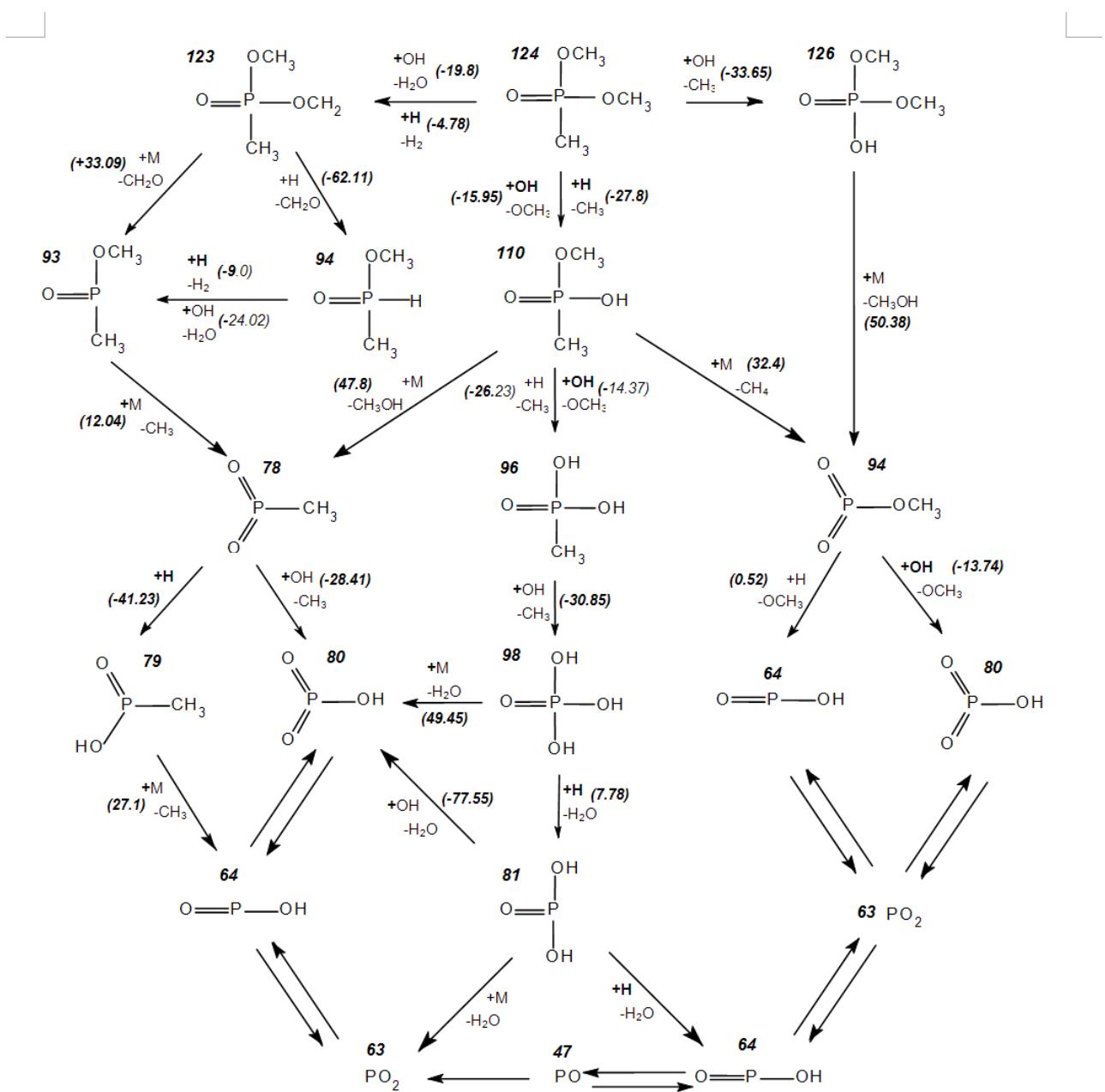


Рисунок 1. Схема реакций превращения ДММФ в пламени [69].

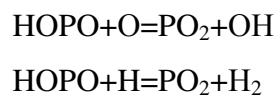
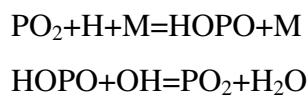
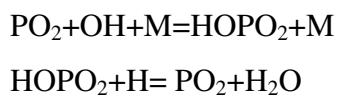
реакций приводят к расхождению по профилям концентрации РО, РО₂, НОРО и НОРО₂.

На основе результатов анализа коэффициентов чувствительности констант скорости реакций к концентрации фосфорных кислот и оксидов, были установлены реакции механизма Тваровски, константы скорости которых необходимо откорректировать для достижения удовлетворительного согласия результатов моделирования и измерений.

Одной из важных работ, связанных с пониманием механизма превращения ФОС в пламенах, являются исследования Вернера и Кула [77]. Авторы разработали химико-кинетическую модель деструкции ДММФ в богатом Н₂/O₂ пламени с добавкой 0.1 % ДММФ на основе экспериментальных измерений ряда фосфорсодержащих соединений с помощью "молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС) с лазерной фотоионизацией. С помощью этого метода авторы идентифицировали в пламени ряд важных промежуточных продуктов начальных стадий превращения ДММФ: CH₃PO₂, CH₃OP, (CH₃)(CH₃O)(OCH₂)PO, (OH)₂(CH₃)PO и PO(OH)(CH₃)(OCH₃)" [77]. Таким образом, в этой работе было экспериментально доказано, что основными каналами первичных реакций деструкции молекул ДММФ в пламени являются реакции с радикалами OH и H, в результате которых происходит замещение алкильных и алкоксильных групп в исходной молекуле на группу OH. Также в этой работе была определена константа скорости реакции мономолекулярного распада ДММФ, имеющей энергию активации 365 кДж/моль. При такой высокой величине энергии активации процессами пиролиза ДММФ в пламени допустимо пренебречь. Авторы на "основании полученных экспериментальных данных, а также результатов работ [68] и квантовохимических расчетов Мелиуса [76] предложили детальный химико-кинетический механизм превращения ДММФ в пламени, состоящий из 128 реакций, из которых 20 описывают начальные стадии деструкции ДММФ и его промежуточных продуктов, 11 реакций были взяты из механизма Тваровски" [66] для описания взаимодействия РО, РО₂, НОРО, НОРО₂ с H, OH и O, 31 реакция описывает превращения H- и O- содержащих веществ, и 66 реакций использованы для описания превращений C-, H-, O- соединений. Недостатком работы Вернера и Кула является то, что "в ней не были количественно измерены концентрации промежуточных и конечных фосфорсодержащих продуктов превращения ДММФ" [77], поэтому авторы произвольно приравняли значения максимумов на профилях концентраций этих соединений к рассчитанным по разработанной модели величинам. По этой причине предложенная Вернером и Кулом модель превращения ДММФ была протестирована лишь качественно.

Бабушок и Цэнг модернизировали предложенную в работах [66, 77] модель превращения ДММФ в пламени и использовали ее для оценки эффективности ингибиования метано-воздушного пламени добавкой ДММФ [39]. Разработанный механизм состоял из 169 реакций с участием фосфорсодержащих соединений, из которых 79 реакций, включая реакции РО₃,

НРОН, НРО, РН, Р, были взяты из механизма Тваровски [66]. Также в механизм были включены реакции метильного радикала с PO_2 , НОРО, НОРО₂, РО₃, НРО, и метоксильного радикала с PO_2 и РО. В следующей работе Бабушок и соавт. [46] использовали разработанный ими механизм для моделирования условий гашения предварительно не перемешанного пропано-воздушного пламени, стабилизированного на горелке с противотоками, при добавлении ДММФ. Результаты анализа коэффициентов чувствительности скорости распространения пламени к константам скорости реакций из механизма Тваровски показали, что снижение концентрации радикалов Н и OH в пламени происходит благодаря следующим реакциям:



Фишер и Ногуейра с помощью метода микрозондового отбора пробы и ИК-Фурье спектроскопии изучили структуру предварительно перемешанного метано-кислородного пламени с добавкой ДММФ [78]. Исследовались пламена богатых ($\phi=1.13$) и околостихиометрических ($\phi=0.95$) смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, стабилизованных на плоской горелке при давлении 93 кПа. В этих пламенах были измерены "профили концентрации CH_2O , CH_3OH , а также C_2 - углеводородов, однако отбор пробы с помощью микрозонда не позволил измерить концентрацию промежуточных продуктов превращения ДММФ" [78]. Расчет структуры пламени с помощью механизмов из работ [46] и [79] показал, что ни один из них не описывает профили концентраций измеренных соединений.

Эффект добавки ДММФ на структуру стабилизированного на горелке пламени предварительно перемешанной горючей смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлениях 47 и 76 торр был изучен в работе [68]. В этой работе были экспериментально идентифицированы основные промежуточные продукты превращения ДММФ а также измерены концентрации конечных фосфорсодержащих продуктов окисления ДММФ, такие как НОРО₂, НОРО, РО₂, РО. Эти результаты позволили авторам работы [68] впервые разработать химико-кинетический механизм деструкции ДММФ в пламени, который в последствии систематически дорабатывался и уточнялся, см. напр. [69].

Для другого представителя фосфорорганических соединений - ТМФ, механизм превращения был также тщательно исследован путем измерения химической структуры пламен смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ с добавкой ТМФ с помощью зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, а также методом численного моделирования в работах [69-75]. На основе полученных результатов была предложена схема путей реакций ТМФ в пламени, приведенная

на Рисунке 2 [69]. На этом рисунке рядом с формулами веществ приведены их молекулярные массы и рядом со стрелками величины энталпии реакций (в скобках, в кДж/моль) [76]. Как показал анализ путей реакций ТМФ и его "промежуточных продуктов превращения, стадия образования $(\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}$ является ключевой в этой схеме. В этой стадии происходит расходование более 70% начального количества ТМФ, а также образуются его главные промежуточные продукты деструкции" [69]. Представленный "механизм превращения ТМФ был использован для численного моделирования структуры пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ " [69] и $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ [74] в случае введения в них добавки ТМФ. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показало удовлетворительное согласие профилей концентраций исходных веществ и конечных продуктов горения (H_2 , O_2 , H_2O), ключевых атомов и радикалов (H , OH , O), а также

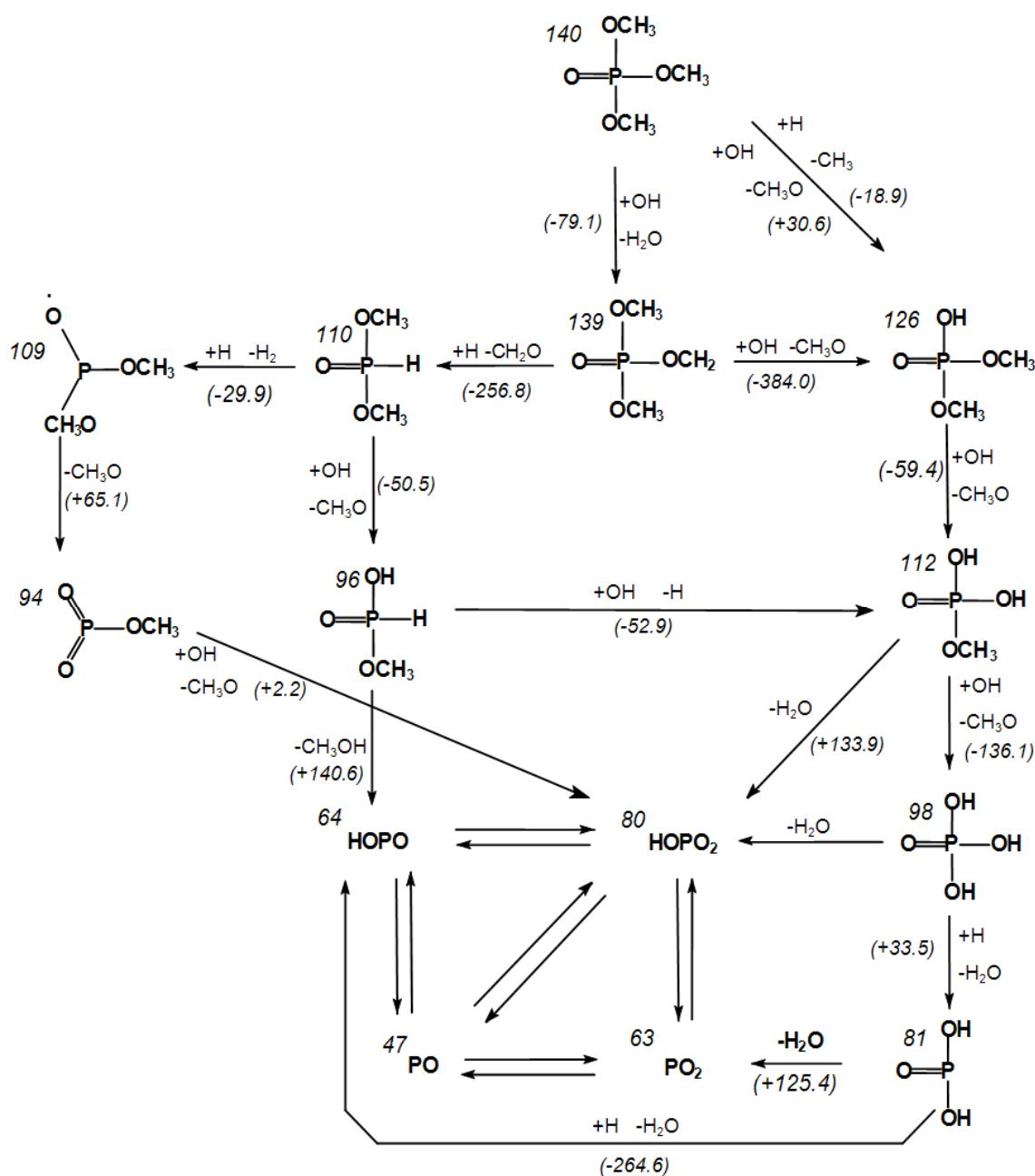


Рисунок 2. Схема реакций превращения ТМФ в пламени [69].

профилей концентраций фосфорсодержащих соединений (PO , PO_2 , HOPO_2 , HOPO и $(\text{HO})_3\text{PO}$).

Важно подчеркнуть, что показателем достоверности химико-кинетического механизма является его способность предсказывать концентрацию продуктов превращения ФОС с достаточной точностью. В этой связи работы, в которых количественно измерены концентрации таких соединений как PO , PO_2 , HOPO и HOPO_2 , являются чрезвычайно ценными.

Важным этапом в понимании механизма горения ФОС является количественное измерение в предварительно перемешанных пламенах концентрации фосфорсодержащих продуктов превращения ФОС, что дало возможность путем сравнения расчетных и экспериментальных данных протестировать и усовершенствовать предложенные механизмы деструкции ФОС [80]. "Прямая калибровка по PO , PO_2 , HOPO и HOPO_2 невозможна из-за их химической неустойчивости, поэтому коэффициенты чувствительности для этих частиц определялись на основе материального баланса по фосфору" [80]. Для этого в стабилизированных на плоской горелке при давлении 47 торр пламенах $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ различного стехиометрического состава, с добавками ДММФ или ТМФ в зоне конечных продуктов горения проводились измерения интенсивности пиков m/z 40 (Ar), 47 (PO), 63 (PO_2), 64 (HOPO) и 80 (HOPO_2). "Коэффициенты чувствительности k_{PO} , k_{PO_2} , k_{HOPO} и k_{HOPO_2} находились методом сингулярного разложения матрицы системы простых уравнений [81]: $\alpha^j/\alpha_{\text{Ar}}^j = \sum (k_i \times I_i^j / I_{40}^j)$, где α^j - исходная концентрация ДММФ или ТМФ в j -том пламени, k_i - коэффициент чувствительности i -го соединения; I_i^j - интенсивность материнского пика i -го соединения в j -том пламени. Учет экспериментальной ошибки измерения интенсивности массового пика для исследуемых соединений, а также использование данных, измеренных в пламенах различного стехиометрического состава, позволил найти погрешность коэффициентов чувствительности HOPO , HOPO_2 , PO и PO_2 и вычислить в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ с добавкой ДММФ распределение их концентраций" [80].

Большова Т.А. провела подробный анализ химико-кинетического механизма реакций ТМФ, разработанного для пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ при субатмосферных давлениях [82]. Данные численного моделирования структуры и скорости распространения $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламен с добавками ТМФ были сопоставлены с данными экспериментальных измерений и было установлено, что созданный кинетический механизм адекватно описывает профили концентрации в пламени с добавкой ТМФ при низких давлениях, но для пламен при атмосферном давлении необходима корректировка некоторых констант скорости реакций с участием фосфорсодержащих соединений из механизма Тваровски [67].

Интересным и важным фактом является возможность ФОС как ингибиовать, так и промотировать горение. Расчеты скорости распространения пламени водород-кислородных

смесей при давлении 6.33 кПа (47.5 торр) показали, что введение в них небольших добавок ТМФ (<0.5%) увеличивает скорость пламени, т.е. наблюдается промотирующее действие ТМФ. При дальнейшем увеличении концентрации добавки ТМФ (>0.5%) наблюдается уменьшение скорости пламени, т.е. одно и тоже соединение в зависимости от вводимой концентрации может являться промотором или ингибитором. Также расчеты показали, что при повышении давления до атмосферного промотирующий эффект ТМФ исчезает и наблюдается только ингибирование. Объяснение механизма промотирующего эффекта добавок ТМФ приведено в работах Большовой и Коробейничева [82, 83]. В этих работах на основании анализа химико-кинетического механизма превращения ТМФ было показано, увеличение концентрации добавки ТМФ до 0.5-0.6% приводит к увеличению скорости каталитической рекомбинации Н, О и OH при их взаимодействии с продуктами превращения ТМФ, что вызывает повышение температуры пламени. В результате этого увеличивается константа скорости реакции разветвления цепей $\text{H}+\text{O}_2=\text{OH}+\text{O}$, скорость которой является лимитирующей стадией в данных условиях. При концентрации добавки ТМФ до 0.5 % увеличение скорости реакции разветвления цепи существенно преобладает над увеличением скорости реакций обрыва, поэтому с введением небольшой добавки ТМФ происходит увеличение скорости распространения пламени, т.е. происходит промотирование горения. Дальнейшее увеличение концентрации добавки ТМФ (>0.6 %) приводит к тому, что температура в пламени приближается к термодинамически равновесной величине и по мере дальнейшего увеличения концентрации добавки ТМФ рост скорости реакции разветвления замедляется, в то время как скорость реакций обрыва цепей продолжает расти с увеличением концентрации ТМФ, в результате промотирующее действие добавки сменяется ингибирующим.

В пламенах при атмосферном давлении, по сравнению с субатмосферным давлением, концентрация атомов и радикалов Н, О, OH приблизительно в 100 раз ниже. Также адиабатическая температура пламени при нормальном давлении близка к термодинамически равновесной. В таких условиях (т.е. при атмосферном давлении) добавка ФОС в любой концентрации всегда ингибирует пламя. Также промотирующий эффект ФОС зависит от состава исходной горючей смеси, например в работе [74] было установлено, что добавка ТМФ в метано-кислородное пламя при давлении 10 кПа (75 торр) оказывает только ингибирующее влияние, в то время как в водородо-кислородном пламени возможно промотирование добавкой этого же соединения.

В работе Большовой [82] было установлено, что один и тот же набор каталитических реакций, в которых фосфорсодержащие вещества - РО₂, HOPO, HOPO₂ взаимодействуют с атомами и радикалами Н, OH и O, отвечает как за промотирующий и ингибирующий эффект

добавки ТМФ в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, так и за его ингибирующий эффект в пламенах смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ и $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2$. В указанных пламенах смесей стехиометрического состава для ингибиции наиболее важной является реакция $\text{H}+\text{PO}_2+\text{M}=\text{HOPO}+\text{M}$.

В Ливерморской национальной лаборатории (США) группой проф. Вестбрука были разработаны химико-кинетические механизмы превращения ТМФ, ДММФ, ДИМФ, а также зарина [84]. Модели превращения этих ФОС были основаны на ранее созданных химико-кинетических механизмах [46, 77, 79, 85-87], а также на результатах расчета констант скоростей ряда реакций и термохимических свойств фосфорсодержащих веществ методами квантовой химии. В модели Вестбрука было включено максимально возможное число разнообразных промежуточных продуктов превращения ФОС в пламени. Константы скоростей всех ключевых химических реакций в этих механизмах были подтверждены квантово-химическими расчетами *ab initio* (методом ВАС-G2). Термохимические параметры большого числа фосфорсодержащих соединений, добавленных в новые модели [79, 86] также были уточнены с помощью этих расчетов. С использованием метода Маки (Mackie) [88] были рассчитаны потенциальные поверхности энергии для элементарных реакций $\text{HOPO}_2+\text{H}\rightleftharpoons\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HOPO}+\text{H}\rightleftharpoons\text{PO}+\text{H}_2\text{O}$, в результате чего удалось установить, что эти реакции протекают в несколько стадий с образованием переходных активированных комплексов:



Предложенный Вестбруком и соавторами механизм превращения ФОС в пламенах включает 210 химических реакций и 41 соединение [84]. В механизм включены реакции с участием веществ типа P_2O_n , а также учтено взаимодействие алкильных радикалов типа CH_3 и C_2H_5 с оксидами фосфора. Верификация разработанных моделей проводилась по результатам измерения скорости и структуры пламен с добавками ФОС при атмосферном давлении.

На Рисунке 3 показаны основные пути превращений ТМФ и ДММФ в механизме Вестбрука [85], константы скорости соответствующих стадий представлены в Таблице 2.

Разработанные химико-кинетические механизмы превращения ТМФ и ДММФ [84] были использованы для моделирования в реакторе идеального перемешивания скорости их расходования при окислении в смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Как было установлено в [85], зависимости скорости расходования ТМФ и ДММФ от времени пребывания и температуры в реакторе для этих веществ оказались практически одинаковы.

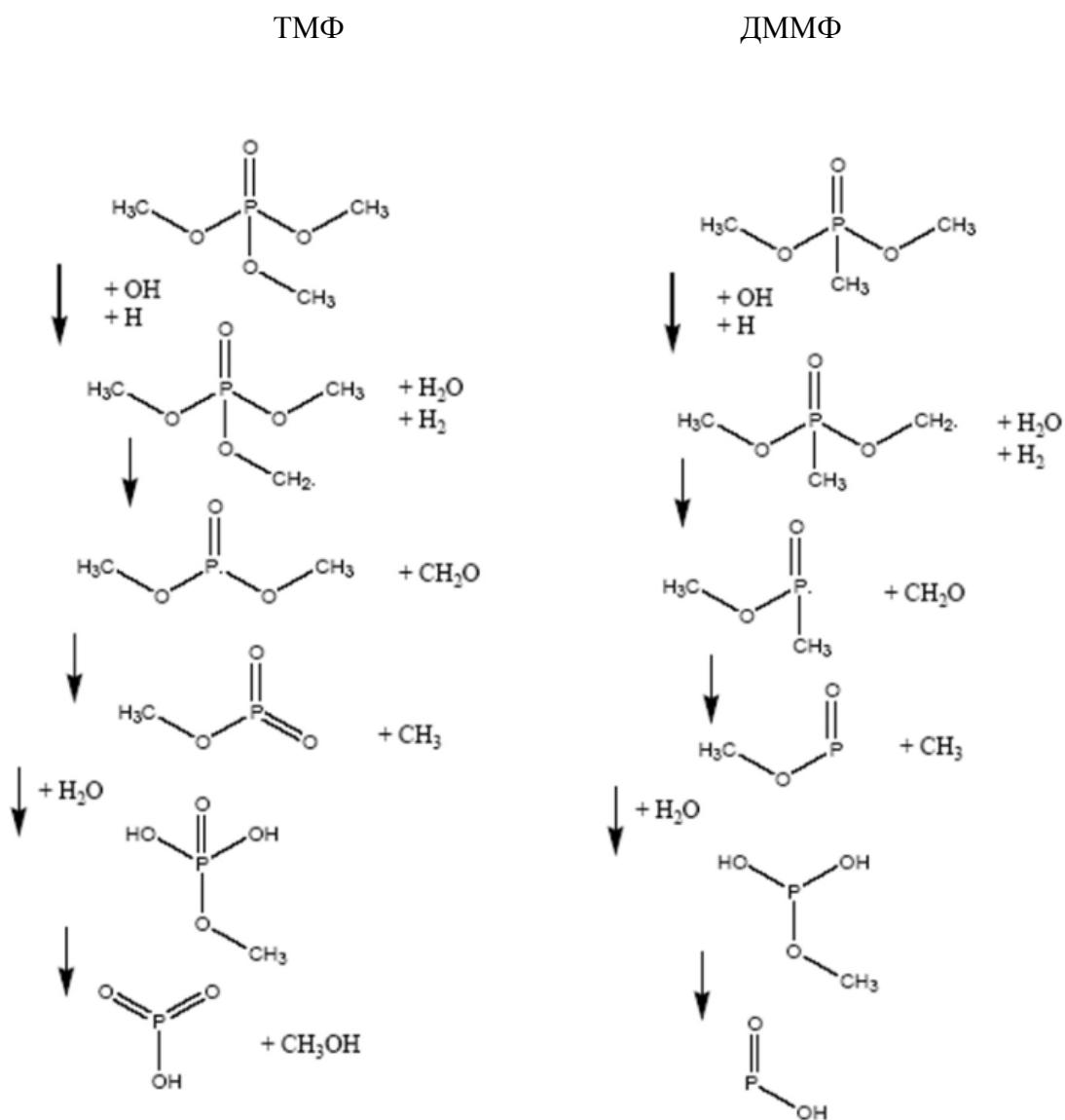


Рисунок 3. Основные пути превращения ТМФ и ДММФ в пламени [85].

Таблица 2. Константы скорости реакций основных стадий превращения ТМФ и ДММФ ($k_f = AT^n \exp(-E/RT)$)

№	Реакции деструкции ТМФ	A^*	n	E^*
1	ТМФ+H=PO(OCH ₃) ₂ (OCH ₂)+H ₂	$2.2 \cdot 10^9$	1.5	7140
2	ТМФ+OH=PO(OCH ₃) ₂ (OCH ₂)+H ₂ O	$1.1 \cdot 10^7$	2	750
3	PO(OCH ₃) ₂ (OCH ₂)=PO(OCH ₃) ₂ +CH ₂ O	$2 \cdot 10^{13}$	0	38950
4	PO(OCH ₃) ₂ =CH ₃ OPO ₂ +CH ₃	$4 \cdot 10^{13}$	0	36000
5	CH ₃ OPO ₂ +H ₂ O=PO(OH) ₂ (OCH ₃)	$1.47 \cdot 10^9$	0.67	30
6	PO(OH) ₂ (OCH ₃)=HOPO ₂ +CH ₃ OH	$2.5 \cdot 10^{13}$	0	46000

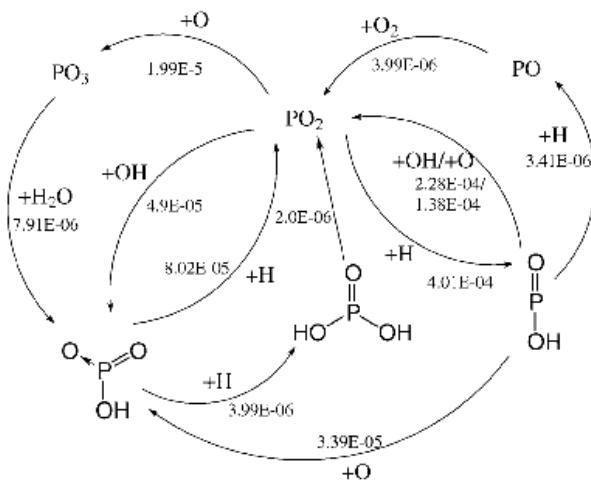
№	Реакции деструкции ДММФ	A*	n	E*
1	ДММФ+H=PO(CH ₃)(OCH ₃)(OCH ₂)+H ₂	1.44·10 ⁹	1.5	7140
2	ДММФ+OH=PO(CH ₃)(OCH ₃)(OCH ₂)+H ₂ O	7.2·10 ⁶	2	750
3	PO(CH ₃)(OCH ₃)(OCH ₂)=PO(CH ₃)(OCH ₃)+CH ₂ O	2·10 ¹³	0	38950
4	PO(CH ₃)(OCH ₃)=CH ₃ OPO+CH ₃	1·10 ¹⁴	0	32100
5	CH ₃ OPO+H ₂ O=P(OH) ₂ (OCH ₃)	1·10 ¹²	0	2000
6	P(OH) ₂ (OCH ₃)=HOPO+CH ₃ OH	2.5·10 ¹³	0	43000

*- единицы: моль, см³, с, кал/моль

Результаты расчетов скорости горения смеси CH₄/воздух с добавкой ТМФ показали, что максимальный эффект этого ингибитора на относительное уменьшение скорости горения наблюдается в пламенах с избытком топлива [82]. Введение добавки ТМФ в метано-воздушную смесь уменьшает максимальные концентрации ключевых атомов и радикалов H, O и OH в пламени. Относительное уменьшение концентрации этих радикалов в пламени при введении в горючую смесь добавки ТМФ коррелирует с аналогичной зависимостью относительного уменьшения скорости распространения для этих пламен. Численный расчет показал, что в богатом пламени добавка ФОС снижает концентрацию H сильнее, чем в бедном, поэтому ингибирующий эффект зависит от соотношения горючее/окислитель в пламени, что связано с изменением состава фосфорсодержащих продуктов горения ДММФ, которые имеют различную каталитическую активность в реакциях рекомбинации атомов и радикалов H, O и OH. На Рисунке 4 приведены "основные реакции, имеющие наибольший вклад в скорость образования/расходования атомов и радикалов H, O и OH в бедном (а) и богатом (б) пропано-воздушных пламенах" [82]. Представленные данные соответствуют области в пламени на высоте 1.07 мм от поверхности горелки, скорость расходования приведена в моль/см³·с.

Как уже было упомянуто выше, в приведенных на Рисунке 4 схемах превращения оксида фосфора и фосфорные оксикислоты являются катализаторами реакций рекомбинации H, O и OH. Основные каталитические реакции этих радикалов в богатых пламенах - PO₂+H=HOPO и HOPO+OH= PO₂+H₂O, а в бедных - PO₂+OH=HOPO₂ и HOPO₂+H=PO₂+H₂O. По мнению авторов, каталитический цикл с участием HOPO эффективнее в плане рекомбинации H, O и OH в сравнении с циклом, в котором участвует HOPO₂, поэтому ингибирующее действие добавки ФОС более выражено в пламенах с избытком горючего, где концентрация HOPO выше, чем HOPO₂.

а.



б.

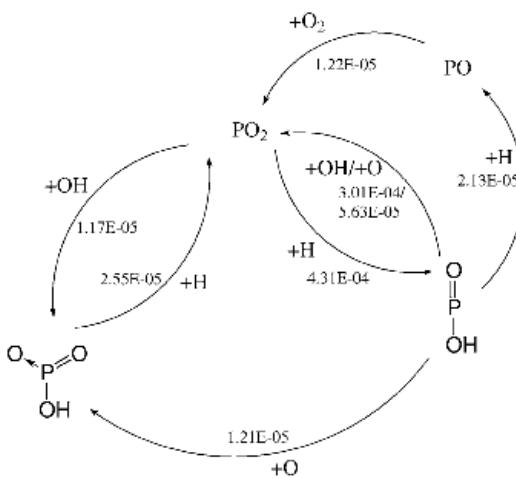


Рисунок 4. Пути превращения PO_2 в бедном (а) и в богатом (б) предварительно перемешанном пропано-воздушном пламени на расстоянии 1.07 мм от поверхности горелки [89].

Коробейников и соавторы отметили, что по своему действию ФОС очень сходны с гипотетическим «идеальным» ингибитором, описанным в работе Рамминджера и соавт. [90], в которой на основании расчетов структуры и скорости распространения стехиометрического $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламени при нормальном (атмосферном) давлении, а также расчетов скорости превращений радикалов установлено, что эффективность ингибирования достигает максимума при совпадении в пространстве максимума скорости реакций обрыва цепи с участием ингибитора и максимума концентрации H , O и OH . Поэтому эффективный ингибитор должен начать "работать" при температуре выше 1700 К, что характерно для пламен углеводородов и H_2 , и не терять активности при дальнейшем росте температуры. В случае если ингибитор действует в низкотемпературной зоне пламени, то он малоэффективен. Также в этой работе показано, что "скорость распространения пламени чувствительна к действию добавки

эффективного ингибитора в относительно узкой пространственной области" [82]. Следовательно, для пламен, скорость горения которых определяется реакцией $\text{H}+\text{O}_2=\text{OH}+\text{O}$, критерием высокой ингибирующей эффективности вещества является совпадение в пространстве максимума скорости образования H в реакции к $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ и максимума скорости расходования H в реакциях с участием ингибитора или с его продуктами превращения. В случае типичных фосфорсодержащих ингибиторов максимальная эффективность гибели ключевых атомов и радикалов в каталитических реакциях с продуктами превращения ФОС наблюдается в зоне горения с высокой температурой ($T>1600\text{K}$), в которой становится достаточно высокой концентрация оксидов и оксикислот фосфора, взаимодействующих с H , O и OH .

1.3. Пламена на противотоках горючего и окислителя с добавками фосфорсодержащих соединений

С практической точки зрения химико-кинетические механизмы ингибиования горения добавками ФОС представляют большую ценность в связи с тем, что они позволяют численно моделировать близкие к реальным ситуации тушения пожаров с использованием химически активных пламегасителей этого класса соединений. Однако проверка таких моделей должна проводиться в условиях, идентичных реальным условиям при тушении пожаров. При изучении механизмов ингибиования зачастую применяются простые лабораторные установки с горелками Бота-Сполдинга, Бунзена, которые плохо моделируют реальные условия при тушении пожара, в которых горючее и окислитель поступают в зону реакции благодаря конвекции и их смешение происходит за счет диффузии; при стабилизации пламени на горелках типа Бота-Сполдинга имеются заметные теплопотери в горелку, что существенно затрудняет оценку вклада химического эффекта в ингибиование при введении в горючую смесь пламегасителей.

Для моделирования условий тушения очагов пламени в NIST (США) в рамках Программы создания пламегасителей нового поколения, а также в других зарубежных исследовательских центрах для этих целей был предложен ряд специализированных экспериментальных установок [10, 12, 13, 36, 91-95]. Среди отечественных исследований, следует отметить работы Всероссийского научно-исследовательского института противопожарной обороны (ВНИИПО) МЧС России. В ВНИИПО разработана методика и лабораторная установка для оценки эффективности пламегасителей, моделирующая гашение очага пожара в закрытом помещении [11]. Однако вышеперечисленные методы могут быть использованы только для измерения относительной эффективности пламегасителей и не годятся для фундаментальных исследований детального механизма действия ингибиторов, так как из-за конвекции в таких системах проведение численного 3D моделирования требует больших вычислительных ресурсов, поэтому анализ физики и химии процессов в таких системах очень затруднен.

Тем не менее, для детального исследования процессов, происходящих в пламенах предварительно не перемешанной смеси, была предложена конструкция горелки со встречными потоками горючего и окислителя (см. напр. [96]), в которой в зазоре между соосно расположенными соплами, создается зона торможения сталкивающихся потоков, параллельно которой образуется плоский фронт пламени (Рисунок 5). Данный тип горелок успешно применяется для изучения влияния добавок различных ингибиторов на пламена предварительно не перемешанных газов, см. например [25, 97-100].

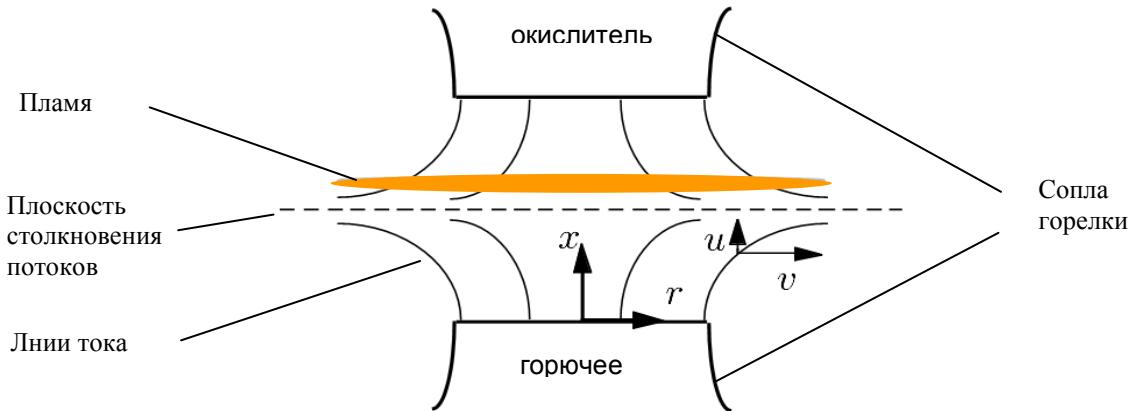


Рисунок 5. Схема горелки на противотоках горючего и окислителя.

Зельдович [101] и Сполдинг [102] показали, что постепенное повышение скорости сталкивающихся друг с другом потоков горючего и окислителя до определенной критической величины приводит к прекращению химических реакций из-за малого времени пребывания реагентов в зоне предварительного подогрева, поэтому пламя не может существовать при скорости потоков выше критической. Сполдинг разработал эту теорию на основе изучения условий гашения пламени капли жидкого топлива в потоке воздуха. Поттер и сотр. впервые экспериментально исследовали пламена на противотоках горючего и окислителя [103, 104]. Так как традиционно используемые характеристики для предварительно перемешанных горючих смесей (скорость распространения пламени, минимальная энергия зажигания, время задержки воспламенения, адиабатическая температура пламени и т.п.) было некорректно использовать для предварительно не перемешанных смесей, то Поттер и сотр. предложили в качестве характерного параметра использовать значение максимальной скорости потока окислителя (или топлива), при котором наступает гашение пламени. Анализ газодинамики течения газа в такой системе показал, что "касательная к фронту пламени составляющая скорости потока изменяется вдоль поверхности пламени, то есть существует градиент скорости потока во фронте пламени" [105]. Это говорит о "существовании конвективных потоков тепла и вещества между различными зонами вблизи поверхности пламени. В случае осесимметричного невязкого стационарного потока несжимаемого газа решение уравнений Навье-Стокса позволяет получить зависимости скорости вблизи плоскости столкновения потоков" (см. Рисунок 5) [106]:

$$v = (1/2)ar, \quad u = -ax, \quad (1.1)$$

где v и u — радиальная и аксиальная компоненты скорости, a — постоянная (градиент скорости). Таким образом, "единственным параметром, который является однозначной характеристикой поля скоростей вблизи плоскости столкновения потоков (а значит, в пламени), является градиент скорости a . При увеличении радиальной компоненты скорости v увеличивается

теплоотвод в направлении увеличения скорости, а также возрастает поток горючего вещества. При этом ширина михельсоновской зоны подогрева уменьшается, т.е. происходит «растяжение» пламени, и меняется соотношение скорости поступления реагентов в зону химических превращений и градиентами концентрации и температуры в этой зоне. В работах по изучению условий гашения пламен на противотоках горючего и окислителя градиент скорости вблизи плоскости столкновения потоков в момент погасания пламени (или растяжение пламени при гашении) принят в качестве основной характеристики пламен" [106]. Эта величина "обратно пропорциональна времени пребывания реагентов в пламени, и поэтому связана с характерным временем протекания химических реакций, то есть с кинетикой химических процессов во фронте пламени" [107]. Это позволяет на основе экспериментальных данных по условиям гашения противонаправленных пламен получать важную информацию как о кинетике химических реакций в пламени, так и о механизме гашения, как это было ранее показано в работах [108-110].

В США в Национальной лаборатории Сандии на основе экспериментальных и теоретических работ [108, 111-113 и др.] была создана "одномерная модель пламени на противотоках горючего и окислителя и на ее основе разработана компьютерная программа OPPDIF, позволяющая проводить расчеты структуры (профилей концентрации веществ и температуры) и условий гашения этих пламен" [114].

Милн и соавт. [97] в числе первых изучили действие добавок различных инертных веществ, а также химических ингибиторов, в пламенах на противотоках горючего и окислителя. Было установлено, что с ростом концентрации добавки инертных газов (CO_2 , N_2) или ингибиторов (CF_3Br , CH_3Br и др.) в потоке воздуха, величина скорости сталкивающихся потоков, при которой происходит гашение пламени, существенно уменьшается, то есть эти добавки замедляют скорость химических превращений в пламени. В качестве меры эффективности этих добавок было принято относительное уменьшение скорости потоков при погасании пламен. Горелка на встречных потоках горючего и окислителя применялась для ранжирования различных пламегасителей по их эффективности, в качестве количественного показателя эффективности использовалось "соотношение градиента скорости (вблизи плоскости столкновения потоков) при гашении пламени с добавкой - a_q к его значению при гашении пламени без добавки - $a_{q,0}$ (индекс q означает «quenching» - гашение)" [20, 115]. Экспериментально измеренная зависимость $a_q/a_{q,0}$ от концентрации ингибитора позволяла сравнить эффективность разных ингибиторов – при одной и той же концентрации их добавок, более сильный ингибитор имел меньшую величину $a_q/a_{q,0}$. Процедура этого эксперимента была следующая: в поток окислителя (воздух или смесь O_2 и Ar) вводилась фиксированная концентрация ингибитора, а затем потоки горючего и окислителя постепенно и синхронно

увеличивались (это необходимо чтобы пламя оставалось в центре зазора между соплами горелки) до момента погасания пламени. Величины скорости потоков в момент гашения использовались для расчета градиента скорости со стороны окислителя вблизи плоскости столкновения потоков по формуле:

$$a = \frac{2V_{ox}}{L} \left(1 + \frac{V_{fuel}}{V_{ox}} \sqrt{\frac{\rho_{fuel}}{\rho_{ox}}} \right), \quad (1.2)$$

где V - скорость газового потока на срезе сопла, L – расстояние между соплами, ρ – плотность газовой смеси, индексы «ox» и «fuel» относятся к параметрам потока окислителя и горючего соответственно. Эту формулу впервые предложили Сешадри и Вильямс для "оценки градиента скорости из «универсальных» параметров (global parameters)" [116]. Эта формула справедлива, если процессы окисления, диффузии, изменения вязкости протекают только в узкой зоне вблизи поверхности столкновения потоков. Также на выходе из сопел горелки для газового потока должны выполняться граничные условия поршневого течения (см. п. 2.8.3). В работе Папаса и соавт. [117] обсуждается, что "вышеописанный метод определения градиента скорости при гашении не в полной мере корректен, поскольку согласно работам [118, 119] величина градиента скорости, вычисленная по формуле (1.2), не совпадает с реальным значением, экспериментально измеренным с помощью лазерного доплеровского измерителя скорости (ЛДИС)" [117]. Известно, что метод ЛДИС позволяет очень точно измерить градиент скорости при гашении, поэтому в работе Папаса и соавт. [117] этот метод принят как наиболее достоверный и основной. Вместе с тем метод ЛДИС также имеет определенные недостатки: требуется большое время на проведение измерений, некоторые ингибиторы затрудняют проведение оптических измерений. Поэтому в качестве более дешевого альтернативного метода Е.М. Фишер и соавт. обосновали использование "способа оценки эффективности ингибиторов по изменению градиента скорости, определенного из универсальных параметров, и показали, что величины градиента скорости, определенные с помощью метода ЛДИС и оцененные по формуле (1.2) пропорциональны друг другу, поэтому отношение $a_q/a_{q,0}$ не зависит от метода определения" [120].

В работах Голдина и соавторов [43-45, 49, 121] было показано, что метод горелки на противотоках горючего и окислителя хорошо подходит для определения эффективности добавок жидких и слаболетучих ингибиторов, какими являются большинство ФОС. В своих работах Голдин и соавторы вводили исследуемые жидкие ФОС (ТМФ, ДММФ и др.) в поток горючего или окислителя с помощью пневматической форсунки и шприцевого насоса, что обеспечивало постоянный массовый расход вводимой добавки ФОС. Однако такой метод введения добавок ФОС может привести к некоторой ошибке определения их концентрации, так

как момент гашения пламени достигается благодаря тому, что в эксперименте непрерывно и постепенно увеличивают расход окислителя и горючего при фиксированном расходе ингибитора. Для исключения этого эффекта была предложена методика [121], в которой изменяют только поток газа, в который не добавляется ФОС, при этом расход потока с добавкой ФОС не изменяют. При этом пространственное положение пламени между соплами горелки немного изменяется, однако авторы экспериментально установили, что величина градиента скорости при гашении пламени меняется менее чем на 2% при его смещении до 5 мм вдоль оси горелки при расстоянии между соплами горелки 9.5 мм. В работе [44] в пламена на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2 - \text{O}_2/\text{N}_2$ вводилась добавка ДММФ и было установлено, что она более эффективно ингибирует пламя, когда вводится в поток окислителя, а не в поток топлива. В случае химически инертной добавки, такой как N_2 , ее эффективность при вводе в поток окислителя или горючего не различается. Также установлено, что в изученных пламенах эффективность ингибирования при введении добавки ДММФ уменьшается при увеличении максимальной температуры пламени. Явера исследовала влияние добавок ТМФ, ДММФ, триэтилfosфата и ортоfosфорной кислоты в пламя на противотоках $\text{CH}_4/\text{воздух}$ и установила, что все вышеперечисленные fosфорсодержащие вещества одинаковым образом влияют на условия его гашения, поэтому она пришла к выводу, что эффективность ингибирования пламени этими веществами определяется только количеством атомов fosфора в их молекулах и не зависит от их химической структуры [49]. Согласно полученным в работах Голдина и Яверы результатам, "при увеличении концентрации добавок исследуемых ФОС от 0 до 0.15 % отношение $a_q/a_{q,0}$ уменьшается строго линейно, при добавке ФОС в поток воздуха $\sim 0.15\%$ величина $a_q/a_{q,0}$ составляет ~ 0.65 " [45, 49]. Поэтому эти авторы предложили определять эффективность гашения пламён на противотоках горючего и окислителя при введении добавок ингибиторов в один из потоков по формуле:

$$\text{Эффективность гашения} = \frac{a_{q,0} - a_q}{a_{q,0}} \frac{1}{\chi_I}, \quad (1.3)$$

где χ_I – мольная доля добавки ингибитора. В работах [45, 49, 121] было показано, что для добавок ДММФ и ТМФ эффективность гашения пламен на противотоках, определенная по этой формуле, примерно в 40 и 4 раза выше, чем для добавок N_2 и CF_3Br соответственно.

В ряде работ высказывалось предположение, что химически активные ингибиторы и пламегасители (например, fosфор- и галогенсодержащие соединения) уменьшают концентрацию основных носителей цепей в пламени за счет каталитических реакций рекомбинации ключевых радикалов, таких как H , O и OH , что в результате приводит к уменьшению скорости окислительных процессов в пламени, наблюдаемому по изменению ряда макрокинетических параметров. Однако работ по прямому экспериментальному

количественному измерению эффекта влияния добавок различных ингибиторов на концентрацию радикалов (H , O , OH) в стабилизированных на противотоках пламенах достаточно мало. Среди них есть несколько работ [46, 122-126], в которых с помощью метода ЛИФ в пламенах на противотоках горючего и окислителя изучено влияние добавок фосфорсодержащих ингибиторов на профиль концентрации OH . Установлено, что добавки фосфорсодержащих ингибиторов уменьшают максимальную концентрацию OH , а так же приводят к сужению профиля его концентрации. Этот эффект можно увидеть на Рисунке 6, где показано сравнение как измеренных так и рассчитанных профилей концентрации OH в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{воздух}$ в случае введения добавки ДММФ и без нее [123]. Было предложено в качестве "параметра для оценки эффективности ингибирования использовать изменение интегральной по зоне пламени концентрации OH , так как этот параметр учитывает изменение не только максимальной концентрации OH , но и ширину профиля его концентрации при введении добавки ингибитора" [124].

В работе [123] изучено влияние максимальной температуры пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2\text{-N}_2/\text{O}_2$ на противотоках на эффективность ингибирования добавкой ДММФ. Максимальная температура пламени варьировалась путем изменения состава потоков. В качестве эффективности

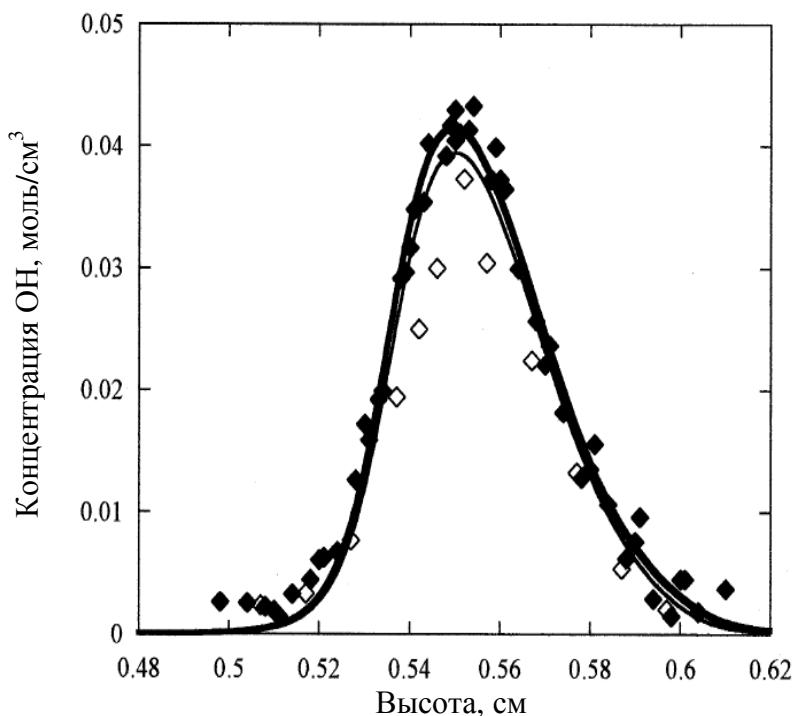


Рисунок 6. Распределение концентрации радикала OH в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{воздух}$ с добавкой 0.0572 % ДММФ (светлые символы) и без добавки (темные символы), измеренное методом ЛИФ [123]. Толстая линия – численный расчет для пламени без добавки, тонкая – с добавкой ДММФ.

ингибиования было взято уменьшение интегральной концентрации OH. Измерения показали, что увеличение концентрации ДММФ в пламени приводит к линейному уменьшению интегральной концентрации OH. В пламени CH₄/воздух добавка ДММФ в концентрации 572 ppm уменьшает концентрацию OH на 23% по сравнению с его концентрацией в пламени без добавки. Было получено, что "эффективность ингибиования пламени добавкой ДММФ уменьшается с ростом температуры пламени" [123], что согласуется с результатами работ [45, 49] в которых гашение пламен этого же состава происходило за счет эффекта растяжения.

Кроме ДММФ, в пламенах на противотоках CH₄/N₂-воздух для некоторых других ФОС (ТМФ, галогенсодержащих ФОС и др.) также было обнаружено уменьшение интегральной концентрации OH, пропорциональное концентрации добавки этих соединений [126]. Обнаруженная корреляция между зависимостями градиента скорости при гашении пламен на противотоках и интегральной концентрацией OH позволила обосновать метод определения эффективности ингибиторов [123-126] по измерению относительного уменьшения концентрации гидроксила, а также использовать это для тестирования химико-кинетических механизмов ингибиования пламен различными добавками. Примером использования такого подхода является работа [124], в которой результаты изменения распределения концентрации OH в диффузионном пламени CH₄/N₂-воздух при введении добавки ДММФ сопоставлялись с результатами численного моделирования структуры этого с помощью программы OPPDIF и разработанного Бабушком механизма превращений ДММФ [46]. Сопоставление показало, что в эксперименте наблюдается более сильное уменьшение концентрации OH при введении ДММФ, чем в расчетах, поэтому авторы [124] связали это с недостатками использованного кинетического механизма.

Метод численного моделирования структуры и условий гашения пламен с использованием детальной кинетики был применен в работах [25, 127-130] для изучения процессов ингибиования и нахождения критических условий погасания в пламенах на противотоках наравне с экспериментальными методами. Тестирование химико-кинетических механизмов для описания условий гашения пламен на противотоках с добавками различных ингибиторов было так же проведено в работах [46, 49]. Бабушок и соавторы [46] с целью проверки применимости предложенного ими же в этой работе химико-кинетического механизма превращения ДММФ методом численного моделирования рассчитали измерение величины градиента скорости при гашении пламени CH₄/воздух при введении добавки ДММФ, и сопоставили с экспериментальными данными из работы [45]. Результаты сопоставления показали, что предложенный в работе [46] механизм с хорошей точностью описывает эксперимент, в котором добавка 0.15% ДММФ в поток воздуха уменьшает градиент скорости при гашении пламени на ~35%.

1.4. Механизм ингибиования пламен добавками пентакарбонила железа Fe(CO)₅

Химия процессов превращения железосодержащих соединений, в частности, пентакарбонила железа Fe(CO)₅, в пламенах представляет значительный интерес с различных точек зрения. С одной стороны, пентакарбонил железа известен как эффективный ингибитор процессов горения [19, 20, 36, 127, 131-135] и, следовательно, потенциально является возможным компонентом пожаротушащих составов. В работах [19, 131] было показано, что ингибирующее влияние соединений железа на процесс горения обусловлено их способностью уменьшать в пламени концентрацию атомов и радикалов (Н, О, OH), ответственных за его распространение. На основе данных по ингибиции предварительно перемешанных и диффузионных пламен CH₄/O₂/N₂ ($\phi=0.9, 1.0, 1.1$) пентакарбонилом железа (0-1000 ppm) в работах [20, 127] был предложен детальный механизм превращения Fe(CO)₅ в пламени, включающий стадии каталитической рекомбинации основных носителей разветвленно-цепных химических реакций. Авторы [127] предположили, что основной причиной уменьшения скорости распространения пламени при введении в него добавки Fe(CO)₅ является образование FeO и FeOH, которые катализируют рекомбинацию Н и OH. Ингибирующее влияние добавки ферроцена (бисцикlopентадиенилжелезо(II), Fe(C₅H₅)₂) на скорость распространения пламен, аналогично влиянию Fe(CO)₅, так как химические процессы, происходящие при горении этих представителей железосодержащих веществ, практически одинаковы [21].

С другой стороны, при добавлении в сажистые пламена (с большим избытком горючего) железосодержащих соединений, включая пентакарбонил железа и ферроцен, при определенных условиях наблюдается уменьшение количества сажи в продуктах сгорания [136-139]. Это свойство очень важно с практической точки зрения. В одном из последних исследований было изучено действие железосодержащих соединений на процессы сажеобразования [136] в пламени смеси изооктан+кислород с добавкой Fe(CO)₅ (4000 ppm) с помощью оптических методов и просвечивающей электронной микроскопии. Авторы [136] предположили два возможных механизма влияния соединений железа на процесс сажеобразования. С одной стороны, ранняя нуклеация частиц железа и оксидов железа может приводить к увеличению поверхности, доступной для осаждения углерода, что влечёт за собой ускорение образования сажи, с другой – конденсированные оксиды железа служат катализатором окисления углерода, и, при наличии достаточного количества кислорода в пламени, образование частиц сажи значительно уменьшается. Таким образом, в различных системах с разным типом горючего, коэффициентом избытка горючего и других параметров, добавка соединений железа способна вызывать как усиление, так и ослабление процессов сажеобразования.

В последнее время особо интенсивно развиваются методы синтеза материалов в газовой фазе и, в частности, синтез наночастиц в пламёнах [140-142]. Перспективность данного направления связана с возможностью влиять на свойства получаемых частиц, такие как химический и фазовый состав, кристаллическая структура и распределение по размеру путем изменения состава исходной горючей смеси и концентрации вещества-предшественника. В работах [143, 144] был проведён анализ свойств частиц Fe_2O_3 , полученных при низком давлении в пламени смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi=0.845$) с добавкой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (500-2100 ppm) с применением различных методов. Авторами этих работ получены зависимости размера, морфологии и структуры частиц от концентрации добавки $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Таким образом, можно заключить, что изучение кинетики и механизма химических реакций превращения железосодержащих соединений в пламенах представляет большой интерес. Знание этого механизма позволит контролировать процессы образования конденсированной фазы (сажи, наночастиц оксидов и т.п.) в пламени. Основным подходом к исследованию этого механизма является изучение структуры пламен (измерение профилей температуры и концентрации соединений в пламенах) с добавкой железосодержащих соединений и сравнение полученных экспериментальных результатов с данными численных расчетов на основе предполагаемой модели химических превращений. Применяя такой подход можно поверить обоснованность используемой модели, выявить недостатки и при необходимости усовершенствовать её. К настоящему времени в этом направлении уже проведен ряд исследований [145, 146]. Так, в работе [145] методами молекулярно-пучковой масс-спектроскопии (МПМС) и лазерно-индукционной флюoresценции (ЛИФ), а также с помощью моделирования изучена структура пламени смеси пропилен/кислород/аргон ($\text{C}/\text{O}=0.77$) с добавкой ферроцена (42 ppm), стабилизированном на плоской горелке при давлении 53 торр. С помощью МПМС были измерены профили концентрации промежуточных углеводородных соединений, включая некоторые ароматические соединения - предшественники образования сажи. С помощью этого метода авторы пытались измерить профили концентрации железосодержащих компонентов в пламени, таких как Fe , FeO и FeOH , однако им не удалось получить удовлетворительные результаты. Причиной этого, по мнению самих авторов, явилось охлаждение пламени вблизи кварцевого пробоотборника и, как следствие, образование частиц конденсированной фазы и снижение концентрации этих веществ в газовой фазе ниже порога чувствительности масс-спектрометра. В работе [145] приведены результаты измерений с помощью ЛИФ распределения абсолютной концентрации атомарного железа – основного предполагаемого продукта деструкции ферроцена и показано, что полученные экспериментальные данные с точностью 30-50% соответствуют результатам расчета.

В работе [146] методом ЛИФ был измерен профиль концентрации Fe в H₂/O₂ ($\phi=0.37$) пламени при низком давлении при разных концентрациях добавки Fe(CO)₅ (35, 70, 170 ppm), а также выполнено численное моделирование структуры пламени с помощью предложенного ранее в работе [127] механизма реакций для пентакарбонила железа. Сопоставляя полученные экспериментальные данные с результатами расчетов, авторы предложили сокращенный механизм реакций для превращения Fe(CO)₅ в пламенах при низком давлении, состоящий из 12 реакций с участием 6 железосодержащих соединений (Fe(CO)₅, Fe, FeO, FeO₂, Fe(OH), Fe(OH)₂).

Таким образом, анализ литературы показывает, что еще недостаточно хорошо изучена структура пламен с добавками железосодержащих соединений при атмосферном давлении. Такие исследования являются важными для понимания механизма химических реакций и кинетики превращений железосодержащих соединений в пламенах.

1.5. Ингибиование пламен синтез-газа добавками ингибиторов

Горение смесей синтез-газа с воздухом изучено достаточно подробно с помощью различных экспериментальных и численных методов [147-160]. На данный момент уже разработан ряд моделей окисления синтез-газа [148-155, 157-160]. Некоторые из них были разработаны сравнительно давно и уже устарели. Новейшие механизмы окисления синтез-газа [155, 157, 160] удовлетворительно предсказывают скорость распространения пламен в широком диапазоне составов при атмосферном и повышенных давлениях, а также при повышенной начальной температуре.

Ингибиование пламен синтез-газа изучено недостаточно. Сафих и др. [161] изучили влияние добавки CF_3Br на химическую структуру пламени $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при давлении 50 торр. Измеренные профили концентрации стабильных и лабильных компонентов в стабилизированном на плоской горелке пламени предварительно перемешанной смеси позволили сделать вывод о наличии двух характерных зон реакций в пламени с добавкой CF_3Br . В первой, прилегающей к зоне предварительного подогрева, происходит взаимодействие радикалов H и OH с ингибитором и продуктами его горения. Во второй зоне происходит в основном окисление CO .

Вандоорен и др. [162] методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии изучили влияние малоактивного ингибитора CF_3H на структуру пламени $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$. Были идентифицированы продукты горения ингибитора, ответственные за удаление из пламени радикалов OH . Было показано, что процесс образования водорода в реакции $\text{CF}_3\text{H}+\text{H}\rightarrow\text{CF}_3+\text{H}_2$ протекает намного медленнее, чем образование HBr в пламени с добавкой CF_3Br . Это является одной из причин низкой эффективности CF_3H . Позднее Линтерис [163] разработал более совершенную модель ингибиования пламен $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ добавкой CF_3H .

Чанг и соавт. [164] разработали модель ингибиования пламен CO добавками хлора. Сравнение данных моделирования с экспериментальными данными [165] выявило некоторые разногласия. Одним из наиболее интересных выводов, сделанных авторами, заключается в следующем. При малом отношении Cl/H в пламени ингибиование происходит в основном благодаря рекомбинации атомов водорода в H_2 , которую катализирует HCl . При высоком соотношении Cl/H определяющей скоростью пламени становится тримолекулярная реакция рекомбинации H и OH с участием соединений хлора.

Таким образом, ингибиование горения синтез-газа добавками фосфорсодержащих веществ в литературе не исследовано. Поскольку синтез-газ является промежуточной системой между пламенами водорода и углеводородов, то понимание влияния фосфорсодержащих ингибиторов горения на такую систему представляет как научный, так и практический интерес.

1.6. Ингибиование племен добавками труднолетучих антиприренов

Органические полимеры в большинстве случаев имеют уникальные характеристики в сравнении с другими материалами, но у них есть существенный недостаток, связанный с их горючестью. Для снижения горючести полимерных материалов в их состав вводят негорючие наполнители - химически активные соединения (антиприены). Механизм действия антиприренов может быть различным. Например, антиприены могут способствовать образованию на поверхности полимера непроницаемого для кислорода воздуха слоя (или коксового остатка), а также ингибиовать реакции окисления газообразных продуктов пиролиза в пламени. Для эффективного применения известных антиприренов, а также для разработки новых, необходимо понимать механизм их действия.

Традиционный подход в исследовании механизма действия антиприренов заключается в изучении их пиролиза методами термического анализа, а также идентификации газообразных продуктов разложения антиприренов с помощью различных аналитических методов [166-169]. Однако большинство традиционных методов позволяют установить только достаточно устойчивые продукты пиролиза антиприренов и не подходят для изучения образования радикалов и других, важных для понимания механизма действия антиприренов, лабильных промежуточных веществ. Даже достаточно современные физические методы не всегда позволяют получить необходимую информацию о таких процессах. Например, при изучении эффекта добавки ингибиторов в пламени с помощью лазерно-индукционной флюоресценции (ЛИФ) в работе [126] удалось измерить только концентрацию OH. Оказалось, что в этой системе невозможно измерить концентрацию других, важных для понимания механизма действия ингибитора, соединений. В этом отношении значительный прогресс в понимании механизма действия антиприренов может быть достигнут при изучении химической структуры пламен полимеров с введенными в них ингибиторами. Это позволяет установить, в каком конкретном месте (в газовой или конденсированной фазе) действуют эти добавки, а также понять за счет каких процессов уменьшается горючность полимера – из-за ингибиования цепных химических реакций окисления продуктов пиролиза полимеров или в результате изменения тепло- и массообмена. В настоящее время высказывается мнение, что снижение горючести пластиков за счет введения в их состав некоторых антиприренов связано с взаимодействием в газовой фазе промежуточных продуктов пиролиза антиприренов или их паров с радикалами H и OH. Согласно этой гипотезе, добавка антиприена должна приводить к уменьшению концентрации H и OH в пламени, и чем более эффективен антиприрен, тем сильнее он снижает концентрацию этих радикалов. Для проверки этого предположения в настоящей

работе проводились исследования химической и тепловой структуры пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавками труднолетучих ингибиторов, в близких к адиабатическим условиям, методом молекулярно-пучковой масс спектрометрии (МПМС), позволяющем измерять концентрации атомов и радикалов в пламени. Выбор стабилизированного на горелке Маха-Хебра пламени как объекта исследований был вызван несколькими причинами. Практически отсутствие тепловых потерь в таком пламени, в отличие от пламени, стабилизированного на плоской горелке, значительно упрощает сравнение результатов экспериментов и данных моделирования структуры пламени. Кроме того, проведенные авторами исследования показали, что в случае пламени, стабилизированного на горелке Маха-Хебра, искажения его химической и тепловой структуры, вносимые пробоотборником, значительно меньше из-за более высокой скорости потока набегающего газа, чем в стабилизированном на плоской горелке пламени. Отсутствие перфорированного (или пористого) диска, как это имеет место при использовании плоской горелки, упрощает процедуру введения добавок твердых или малолетучих ингибиторов в газовый поток и уменьшает их потери на стенках.

В настоящее время в литературе отсутствуют экспериментальные данные по структуре пламен в близких к адиабатическим условиям с добавками ингибиторов и антиприренов, изученных с помощью МПМС. В работе Хэсти и Бонелла [63] методом МПМС лишь качественно была изучена структура пламен смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ и $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавками CF_3Br или ТМФ, стабилизованных на горелке Бунзена при атмосферном давлении. Авторы не получили абсолютных концентраций большинства активных соединений в пламени, так как калибровка для них не проводилась. Как правило, при атмосферном давлении пламена имеют узкую зону горения (порядка 1 мм) и высокую температуру конечных продуктов горения, что сильно затрудняет исследования таких пламен.

Таким образом, анализ литературы показывает, что информации о механизме действия труднолетучих антиприренов и продуктов их превращений на химию газофазных процессов окисления топлив в пламенах полимеров отсутствует.

1.7. Редуцирование детальных химико-кинетических механизмов ингибиравания

"Современные методы компьютерного моделирования позволяют предсказывать динамику возникновения, распространения и гашения пожаров, включая процессы воздействия пламегасителей с очагом пожара. В основе таких моделей лежат уравнения движения среды, а также фазовых и химических превращений, без которых невозможно получить достоверные результаты расчетов" [170]. Для описания химических процессов применяют различной сложности химико-кинетические модели окисления топлив. Такие модели горения, например, для C1–C8 углеводородов могут состоять из сотен и тысяч элементарных реакций и включать десятки и сотни веществ [170]. Для реальных моторных топлив механизм окисления еще более сложный, потому что, например, дизельное топливо и керосин содержат более тяжелые углеводороды, чем C1–C8. Таким образом, использование для 3D моделирования громоздких механизмов горения топлив требует огромных вычислительных ресурсов и поэтому может занимать много времени. Чтобы выполнять такие расчеты с требуемой производительностью и достаточной точностью, используют редуцированные (сокращенные), а также скелетные механизмы горения топлив. В настоящий момент такие механизмы уже разработаны для достаточно большого числа различных углеводородных топлив, но наиболее широко используются редуцированные и скелетные модели горения водорода и метана [171, 172]. Для горения H₂ разработана наиболее компактнейшая модель, состоящая их 4-х реакций [173], на базе которой также разработан 4-х стадийный механизм горения синтез-газа [174]. Кроме компактных механизмов окисления низкомолекулярных топлив, имеются редуцированные механизмы самовоспламенения и горения н-гептана, изооктана и его смесей с н-гептаном и н-пентаном [175-180]. Поскольку на практике иногда требуется иметь возможность численно описать процессы горения достаточно сложных топливных систем, например, таких как продукты газификации растительных горючих материалов (хвоя, листва, древесина и другие целлюлозосодержащие материалы), то и для них уже имеются скелетные, сокращенные и глобальные химико-кинетические механизмы окисления [181-182]. Для их разработки были использованы данные измерений состава газообразных продуктов пиролиза растительных горючих материалов, кинетики окисления продуктов их пиролиза в реакторе идеального перемешивания, а также измерений распределения концентраций веществ в пламенах продуктов пиролиза растительных горючих материалов. Найденные в результате таких исследований компактные механизмы горения продуктов пиролиза лесных горючих материалов имеют

реальную перспективу использования при численном моделировании процессов возникновения, распространения и погасания природных пожаров.

Как уже было указано выше, в настоящее время для численного моделирования параметров различных пламен широко применяются сокращенные механизмы горения водорода и ряда легких углеводородов, однако в литературе практически нет никаких сведений о сокращенных механизмах ингибиования и гашения пламен при введении в них химически активных ингибиторов. В частности, в литературе отсутствуют скелетные механизмы ингибиования пламени добавками фосфорорганических ингибиторов. Такие механизмы представляет большой практический и научный интерес для разработки моделей гашения пожаров с использованием фосфорорганических пламегасителей.

1.8 Аэрозольная технология тушения пламен растворами ингибиторов

Тонкораспыленная вода широко используется для тушения пожаров [183-197]. Основным фактором, обеспечивающим тушение пламени при воздействии на него потока мелких капель воды, является понижение температуры в зоне горения за счет испарения жидкости. Однако этот метод тушения пожара требует достаточно большого удельного расхода воды. Эффективность тушения пожара водокапельным облаком определяется дисперсностью капель воды. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по тушению пожаров мелкодисперсным потоком воды дают достаточно широкий и постоянный спектр размеров водяных капель, в котором основная масса жидкости приходится на частицы крупнее 0.1 мм. В то же время нужно отметить, что примеров тушения пожаров с помощью аэрозолей растворов ингибиторов известно достаточно мало.

Перспективность применения различных соединений щелочных металлов (Na, K или Rb) в виде порошков или растворов была описана в работе [8]. Как правило, соединения щелочных металлов (соли K, Na) применяются для тушения пламени в виде мелкодисперсных порошков, что накладывает определенные технические ограничения на условия их применения. Поскольку одним из факторов, определяющих эффективность гашения пламени, является дисперсность применяемого порошка, то необходимо использовать порошки с как можно более мелкими размерами частиц. Однако мелкодисперсные порошки склонны к слеживанию и агломерации, что затрудняет их практическое применение. Кроме того, мелкодисперсные частицы обладают малой инерцией, из-за чего они проникают во фронт пламени на относительно небольшую глубину, поэтому необходимо использовать порошки с оптимальным размером частиц. В связи с этим применение аэрозолей водных растворов солей в качестве пламегасителей представляет значительный интерес.

В последнее время большое число исследований было проведено с целью увеличить эффективность тушения водными аэрозолями путем добавления в воду различных веществ [27-37]. Некоторые соединения щелочных и переходных металлов являются эффективными ингибиторами горения, в некоторых случаях на порядок более сильными, чем CF_3Br и поэтому они перспективны в качестве добавок к воде для использования таких растворов при аэрозольном тушении пожаров.

1.9. Горение истекающих в воздух высокоскоростных микроструй газообразных топлив

Микрогорелочные устройства представляют интерес с точки зрения их применения в различных малогабаритных источниках тепла, компактных термовольтаических преобразователях энергии, двигателях внутреннего сгорания и других приборах. Важнейшим элементом таких микрогорелочных устройств является сопло, обеспечивающее образование горючей смеси и стабилизацию пламени. С другой стороны, процессы микрогорения также тесно связаны с проблемами обеспечения пожаро- и взрывобезопасности, так как микротечи горючих газов, образующиеся на дефектах трубопроводов высокого давления, представляют потенциальную опасность. Поэтому важно знать условия, в которых возможны устойчивые режимы горения истекающих в воздух микроструй горючих газов, а также понимать механизм стабилизации пламен в таких условиях.

При горении в воздухе струй газообразного топлива одновременно протекают как физические процессы (массо- и теплоперенос) так и химические превращения, а также образуются и развиваются когерентные структуры, возникают другие сложные эффекты. Среди этих процессов, обуславливающих режим горения предварительно не перемешанных пламен (факелов), первостепенными является диффузия и перемешивание горючего и окислителя. Как утверждает в своей монографии Кумагай [198], в гомогенной газовой горючей смеси скорость горения определяется в первую очередь процессами теплопередачи и диффузии, и в меньшей степени кинетикой химических реакций окисления.

Процессы диффузионного (в том числе струйного) горения были исследованы в многочисленных экспериментальных и теоретических работах, например [199-202]. В работе [199] считается, что в приподнятых пламенах воздух и горючее полностью перемешиваются еще до момента воспламенения горючей смеси, стабилизация пламени происходит в точке, где локальная скорость потока вдоль линии стехиометрической концентрации и скорость распространения турбулентного пламени будут равны. Однако в работе [200] утверждается, что воздух и горючее не перемешиваются полностью в зоне стабилизации пламени и что условия его отрыва можно оценить исходя из свойств ламинарного пламени. В то же время в работе [201] указывается, что стабилизация приподнятого пламени происходит при равенстве локальной скорости потока и скорости распространения пламени топливной смеси, в которой воздух с горючим полностью перемешаны на молекулярном уровне в стехиометрическом соотношении. Как можно видеть из упомянутых выше работ, на сегодняшний день существует достаточно много различных теорий стабилизации пламени струи топлива в воздухе. Как показали экспериментальные исследования [202], соотношение горючего и окислителя, а также

интенсивность турбулентности в локальной точке пламени, а не процессы диссипации, являются основными факторами стабилизации факела. Это подтверждается данными работы [203], в которой установлено, что скорость турбулентного пламени намного выше скорости горения ламинарного пламени. Механизм стабилизации турбулентного факела связан с образованием в потоке когерентных структур. Также было показано, что центральная струя генерирует крупномасштабные когерентные структуры, которые взаимодействуют непосредственно с зоной пламени.

Экспериментально установлено [204], что высота отрыва турбулентного диффузионного пламени от среза сопла увеличивается с ростом скорости струи топлива и спутного потока воздуха. С увеличением высоты отрыва факела и диаметра струи возрастает амплитуда колебаний высоты отрыва факела. Это служит доказательством того, что механизм отрыва факела диффузионного пламени определяется возникновением и эволюцией крупномасштабных вихревых структур.

Изучение диффузионного горения струи водорода в воздухе является важным для понимания условий стабилизации такого пламени, а также для поиска способов уменьшения выбросов NOx. Также важным вопросом является возможность управлять этими процессами с помощью различных физических воздействий, например, с помощью внешних акустических колебаний. Как было показано в работе [205], воздействие звуковых колебаний различной частоты на приподнятое диффузионное пламя истекающей в воздух турбулентной струи водорода, приводит к немонотонной (имеющей резонансный характер) зависимости концентрации NOx в продуктах горения от частоты звука. Воздействие звука улучшает перемешивание топлива с воздухом, что приводит к уменьшению температуры в пламени, поэтому концентрации NOx в продуктах горения заметно снижается. В работе [206] было показано, что частота акустических колебаний значительно влияет на поведение турбулентного пламени струи водорода. При частоте звука, совпадающей с резонансной частотой потока воздуха, в слое смешения коаксиального потока воздуха образуется торOIDальный вихрь, при этом приложенное продольно акустическое воздействие вызывает колебания скорости как струи воздуха, так и водорода. Образующийся при акустическом воздействии торOIDальный вихрь интенсифицирует перемешивание воздуха с водородом, что приводит к уменьшению на 15% высоты пламени, улучшению стабилизации пламени, а также к уменьшению на 25% концентрации NOx в сравнении со случаем без воздействия звука. При воздействии поперечного акустического поля на пламя круглой или плоской микроструи водорода наблюдается раздвоение факела [207], аналогично тому, как происходит раздвоение пламени в случае круглой и плоской микроструи пропана [208]. Нужно отметить, что в работе [207] было обнаружено интересное явление, выраженное в локальном уменьшении поперечного сечения

пламени, так называемая “перетяжка” или "бутылочное горлышко". Аналогичное явление наблюдалось в работе [209] для пламени водородной струи, истекающей в воздух из круглых сопел 0.3–2.7 мм, однако в этой работе не проводились исследования влияния различных параметров (диаметра сопла, скорости истечения и т.д.) на наличие перетяжки. Как было установлено в работе [207], геометрические параметры перетяжки определяются скоростью истечения водородной струи, а также интенсивностью и частотой звука. Интересно отметить, интенсивность звука, генерируемая горящей струей водорода, усиливалась с повышением скорости его потока. Детальные исследования процессов горения микроструй водорода представлены в серии работ, проведенных в ИТПМ СО РАН и ИХКГ СО РАН [207, 210-215].

Одной из проблем горения высокоскоростных микроструй водорода является влияние состава как внешней среды, так и состава топлива на процесс стабилизации пламени на микрогорелке. Изучение таких процессов позволяет найти способы управления режимами горения в этих условиях. Например, с помощью добавки CH_4 в поток H_2 можно получить различные режимы горения, а также избежать чрезмерного нагрева и разрушения микросопла. Гао и соавторы [216] численно рассчитали поле температуры в пламени микроструи водорода, истекающего из тонкостенного (0.2 мм) металлического сопла (диаметром 0.8 мм) со скоростью 1-2 м/с. Полученные данные расчетов показали, что состав горючей смеси влияет на температуру микросопла, что форма пламени близка к сферической, вблизи точки контакта микросопла и пламени наблюдается «ведущая кромка пламени», характерная для «тройного пламени». Основным процессом, отвечающим в этих условиях за стабилизацию пламени на сопле, является теплообмен между «ведущей кромки пламени» и боковой поверхность микросопла. Тепловая и химическая структура пламен микроструй водорода при их истечении в воздух из сопел с диаметром 0.2 и 0.48 мм скорость 16.48 и 7.16 м/с соответственно, экспериментально исследована с помощью спектроскопических методов в работе [217]. Сопоставление полученных данных с результатами численного расчета с использованием детального химико-кинетического механизма горения водорода показало, что использованная модель не описывает процесс смешения воздуха с потоком водорода в области среза сопла, как это имеет место в эксперименте. Поэтому модель требует значительной доработки, особенно уточнения кинетики химических реакций, а также верификации параметров молекулярной диффузии. Таким образом, несмотря на развитие методов компьютерного моделирования, описать с помощью численных расчетов особенности пространственной структуры диффузионного пламени водорода, являющегося одним из самых простых топлив в плане размера его химико-кинетического механизма окисления, удается далеко не всегда. С другой стороны, в определенном диапазоне условий результаты расчетов структуры диффузионных пламен могут практически не зависеть от использованной химико-кинетической модели

окисления топлива. В качестве характерного примера можно привести работу [218], в которой методом оптической спектроскопии были измерены профили температуры и концентрации веществ в пламени при истечении в воздух струи водорода со скоростью 36 и 3.3 м/с из сопла диаметром 1 мм (толщина стенки 0.17 мм). Расчет профилей температуры и концентрации веществ с использованием 5-и различных химико-кинетических механизмов горения водорода хорошо совпал с экспериментальными данными авторов. Таким образом, в определенном диапазоне условий (при относительно большом диаметре сопла и величине скорости струи H_2) результаты расчетов профилей температуры и концентрации веществ в пламени практически не зависят от выбора механизма реакций окисления H_2 , что является достаточно интересным фактом.

Необходимо отметить, что детальных и последовательных исследований эффекта добавок различных газов в топливо или в поток окружающего воздуха при горении водородных микроструй нет в литературе. Для водородной энергетики важной проблемой является пожаро- и взрывобезопасность, поскольку водород в сжатом виде представляет серьезную опасность при его транспортировке и хранении, заключающуюся в возможности его воспламенения и горения в случае утечек при непредвиденных ситуациях. Поэтому обеспечение взрывобезопасности и поиск методов тушения очагов пламени в случае непредвиденных утечек водорода является важной и актуальной научной проблемой.

ГЛАВА 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исследуемые вещества

В качестве ингибиторов, влияющих на скорость распространения, тепловую и химическую структуру, концентрационные пределы распространения пламен различных топлив, а также на условия гашения высокоскоростной микроструи водорода в воздухе, были изучены различные фосфор-, бром-, йод- и металлоксодержащие вещества.

Эффективность гашения диффузионного пламени на противоточной горелке, методом чашечной горелки, методом "цилиндра", турбулентного очага пламени была определена для добавок различных фосфор-, бром-, йод- и металлоксодержащих соединений. Список исследованных ингибиторов, а также температуры их кипения представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Исследуемые ингибиторы и их физические свойства

Формула, название и аббревиатура соединений	Температура кипения [°C] (при давлении [тотр])
$(CH_3O)_3PO$ (триметилфосфат, ТМФ)	197(760)
$(CH_3O)_2P(O)CH_3$ (диметилметилфосфонат, ДММФ)	181(760)
$(CF_3CH_2O)_3PO$ (2,2,2 - трифторэтилфосфат)	187(760)
$(HCF_2CF_2CH_2O)_3PO$	90(0.5)
$(C_3F_7CH_2O)_3PO$	97(2.5)
$(C_2H_5O)_2P(O)CH_3$	194(760)
$(CF_3CH_2O)_2P(O)CH_3$	193(760)
$(C_3F_7CH_2O)_2P(O)CH_3$	92(9)
$(C_3F_7)_3PO$	144(760)
$(CH_3O)_3P$ (триметилфосфит)	111(760)
$(C_2H_5O)_2P(O)H$ (диэтилфосфонат)	204(760)
$(CF_3CH_2O)_2P(O)H$	194(760)
$(CF_3CH_2O)_3P$ (2,2,2 - трифторэтилфосфит)	131(760)
$(HCF_2CF_2CH_2O)_3P$	95(3)
$Fe(CO)_5$ (пентакарбонил железа)	103(760)
K_3PO_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 (трифторметан, 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 , (гексабромциклогидекан, 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)	Превращается в полифосфорные кислоты при нагревании

* - с разложением

Как можно видеть из Таблицы 3, большинство фосфорсодержащих соединений малолетучи, однако их фторированные производные имеют несколько более низкую температуру кипения по сравнению аналогичными нефторированными соединениями.

Для сопоставления эффективности действия добавок ФОС, эксперименты по гашению пламен на противотоках и ряда других изученных пламен были также проведены с добавками CF₃Br, эффективность которого как ингибитора и пламегасителя, по литературным данным, была хорошо исследована в самых различных условиях.

2.2. Плоская горелка и система подачи добавок жидких ФОС

Пламена предварительно перемешанных смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ стабилизировались на плоской горелке. Её схема, а также система подачи жидкого ФОС (ТМФ, ДММФ и др.) в горючую смесь представлена на Рисунке 7. В литературе показанная на схеме горелка носит название горелки Бота-Сполдинга. Для выравнивания распределения скорости газового потока горючей смеси горелка имеет перфорированный диск (фильтр), а также внутреннюю полость со стальными шариками (диаметр 3 мм). Перфорированный диск горелки изготовлен из латуни сверлением отверстий диаметром 0.5 мм с шагом 0.7 мм (в гексагональной сетке), имеет диаметр 16 мм и толщину 3 мм. Горелка такой конструкции более проста и удобна, чем горелка МакКенна, применяемая для изучения структуры плоских газовых пламен. При исследовании с помощью горелки МакКена пламен с добавками ФОС, на ее поверхности могут накапливаться продукты неполной деструкции ФОС в пламени, что при продолжительной работе приводит к неизбежному загрязнению изготовленного из пористой нержавеющей стали фильтра горелки и выходу ее из строя. Конструкция использованной в данной работе горелки позволяет избежать этой ситуации, так как она имеет съемный фильтр, который крепится в горелке с помощью резьбы, поэтому горелка легко очищается от образующихся на ее поверхности продуктов горения промывкой или механически. Горелка закреплена на вертикальных направляющих, которые с помощью винтовой пары позволяют перемещать ее с точностью до 0.01 мм относительно неподвижного пробоотборника и отбирать пробу газа из различных зон пламени.

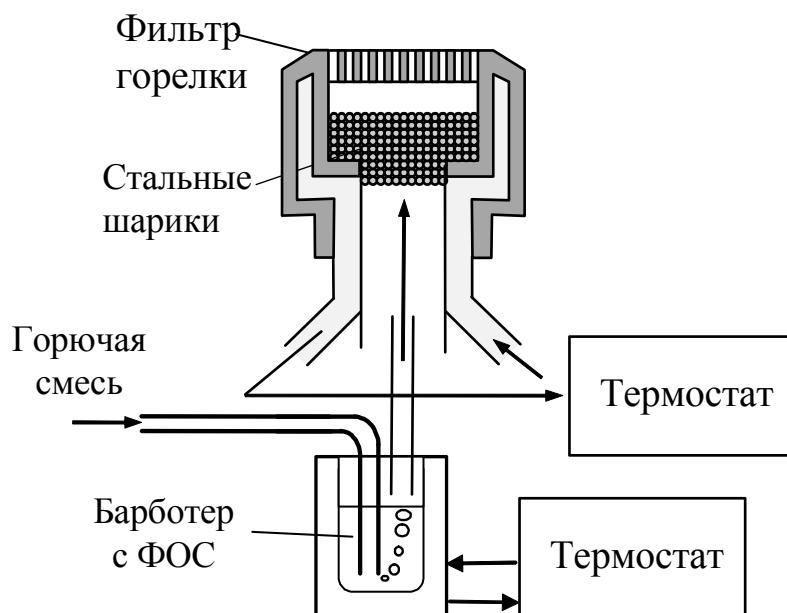


Рисунок 7. Схема плоской горелки и система подачи жидкого ФОС в горючую смесь.

Для введения добавки ФОС в горючую смесь использовался барботер, заполненный стеклянными бусами для увеличения поверхности испарения ФОС и улучшения насыщения горючей смеси егоарами. Концентрация паров ФОС задавалась температурой термостата, в который помещался барботер. Например, при температуре барботера равной $47 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ концентрация ТМФ составляла 0.2 об.%. Для контроля концентрации ФОС в горючей смеси барботер взвешивали через заданный промежуток времени, в течение которого проводили продувку барботера точно известным потоком горючей смеси. Погрешность определения концентрации ФОС в горючей смеси определялась точностью установки температуры барботера и составляла около ± 0.005 об. %. Горелка имеет водяную рубашку, через которую циркулирует вода от отдельного термостата с температурой 95°C . Это позволяет исключить конденсацию паров ФОС в горелке, а также уменьшает осаждение продуктов горения на ее поверхности.

Состав и расход горючих смесей устанавливался с помощью регуляторов массового расхода газа (РМР), позволяющих с точностью не хуже 1% задавать расход каждого из индивидуальных компонентов газовой смеси, которые смешиваются в линии подачи газа и эта смесь подается в горелку через барботер с ингибитором. Для горелки диаметром 16 мм типичный объемный расход горючей смеси составлял $25 \text{ см}^3/\text{с}$ (н.у.).

2.3. Установка для исследования пламени на встречных потоках и система подачи добавок жидких ФОС

Основой экспериментальной установки для исследования пламени на встречных потоках является горелка с системой подачи добавок ингибиторов, в том числе жидких ФОС, в поток газов. Установка была разработана совместно с Князьковым Д.А. [219], ее схема представлена на Рисунке 8. Горелка состоит из пары соосных трубок, горючее и окислитель подается по внутренним трубкам, в зазор между внутренними и внешним трубками подается инертный газ (N_2) для предотвращения подмешивания окружающего воздуха в зону горения. Схема горелки показана на Рисунке 9. Внутренние трубы горелки имеют диаметр 6.8 мм, а расстояние между их торцами составляет 6.7 мм. Расход газов задавался посредством регуляторов массового расхода газа, которые через специальный контроллер управляются от компьютера. Калибровка регуляторов проводилась при помощи измерителя расхода газов барабанного типа Ritter TG5. Точность задания объемного расхода газов составляла не хуже 1 %.

Состав горючей смеси включает 20 об.% CH_4 +80 об.% N_2 , а состав окислительной смеси - 40 об.% O_2 +60 об.% N_2 . Исследуемые ФОС вводили в газовый поток с помощью пневматической форсунки и шприца, поршень которого приводился с помощью винтовой пары и шагового электродвигателя, что позволяло варьировать расход ФОС в широком диапазоне.

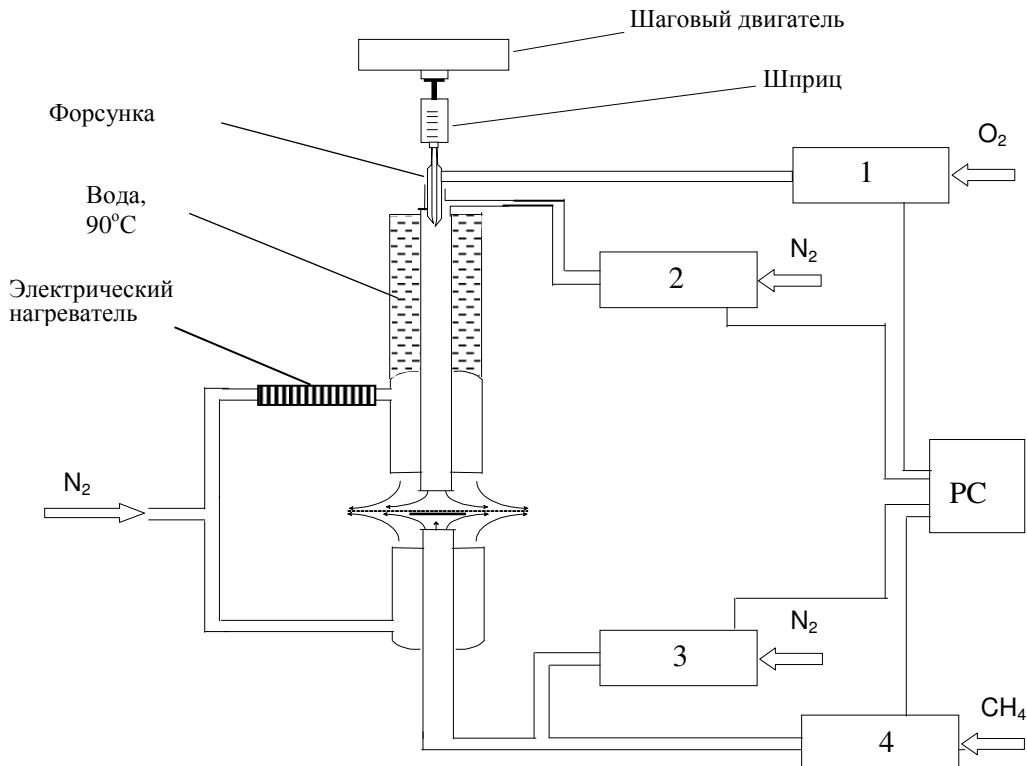


Рисунок 8. Установка для исследования пламени на встречных потоках.
1-4 – регуляторы массового расхода газов.

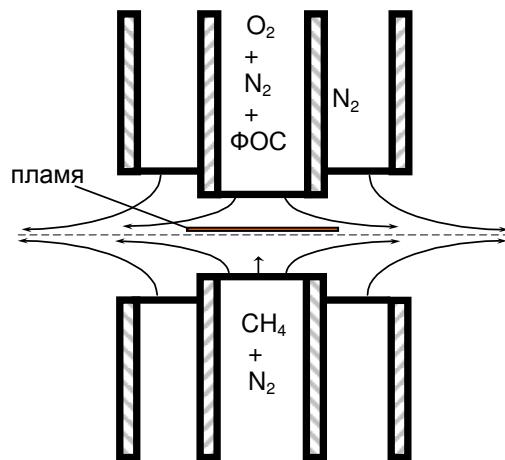


Рисунок 9. Схема горелки со встречными потоками.

Добавку ФОС вводили в поток окислителя, так как это соответствует реальной ситуации тушения пожара на практике, когда очаг пожара тушат подачей пламегасителя со стороны поступления окружающего воздуха. Устройство пневматической форсунки приведено на Рисунке 10. Внутренний диаметр центральной трубы для подачи ФОС составляет 0.1 мм, толщина ее стенок – 0.04 мм, ширина кольцевого зазора для подачи газа составляет 0.05 мм.

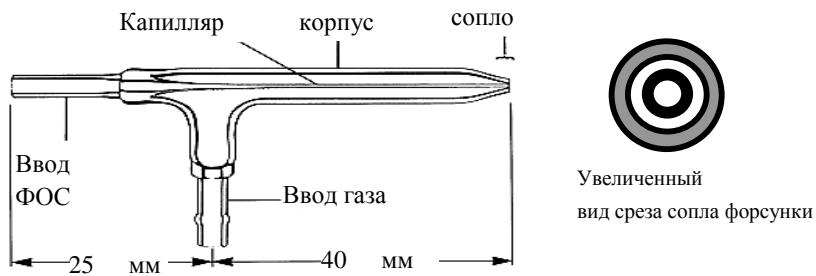


Рисунок 10. Конструкция пневматической форсунки [220].

Расход газа через форсунку и его давление составляли $15 \pm 1 \text{ см}^3/\text{s}$ и 0.4 МПа соответственно, что обеспечивало хорошее диспергирование вводимой в форсунку жидкости. Дисперсный состав образующегося из данной форсунки аэрозоля был измерен с помощью пятикаскадного импактора для водных растворов глицерина (30 об.% и 80 об.%), вязкость которых соответствовала вязкости ТМФ и $(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ [221]. Для этих растворов среднемассовый диаметр частиц образующегося аэрозоля составляет 0.01-0.02 мм. Для предотвращения конденсации паров ФОС в горелке и полного испарения частиц аэрозоля ФОС, поток окислителя нагревался до температуры 90°С. Расстояние от выхода форсунки до выходного сопла трубы с окислителем составляет 22 см.

Время, необходимое для полного испарения капель аэрозоля τ , оценивалось по известной зависимости [222]:

$$d^2(t) = d_o^2 - Kt, \text{ где } K = \frac{8Dc}{\rho}, \quad (2.1)$$

где d_0 - начальный диаметр капли жидкости, D – коэффициент диффузии паров жидкости, c – плотность насыщенных паров жидкости, ρ - плотность жидкости. Коэффициент диффузии паров ТМФ был принят равным 0.1 см/с. Расчет показал, что время испарения капель аэрозоля ТМФ при 90 °С много меньше времени доставки в зону горения, поэтому вводимые соединения поступают в пламя практически полностью в виде паров. Концентрация паров ФОС в потоке окислителя задавалась с точностью около ± 0.0040 об. % и определялась погрешностью установки скорости вращения шагового двигателя. Температура потока окислителя измерялась с помощью медно-константановой термопары, установленной на оси внутренней трубы горелки на расстоянии 50 мм от ее выходного торца.

При изучении условий гашения пламени (см. п. 2.4.) ось горелки была ориентирована вертикально (как показано на Рисунках 8 и 9), а при измерении химической структуры пламени с помощью метода МПИМС - горизонтально. В случае вертикальной ориентации оси горелки отсутствует мешающее влияние конвективных потоков, в то время как при горизонтальном ее расположении возможно нарушение симметрии пламени и искажение его химической и тепловой структуры. Тем не менее, результаты экспериментов показали, что при горизонтальной ориентации оси горелки искажения пламени за счет конвекции в вертикальной плоскости несущественны. Кроме того, сравнение профилей температуры вдоль оси горелки, измеренных микротермопарами при вертикальном и горизонтальном расположении горелки, показало их хорошее совпадение, поэтому сопоставление результатов, полученных при вертикальном и горизонтальном расположении горелки, является обоснованным.

2.4. Методика определения эффективности ингибиторов при гашении пламени на встречных потоках

Эффективность гашения пламени на противотоках добавками ингибиторов, определялась с помощью горелки, конструкция которой приведена в разделе 2.3 и проводилась совместно с Князьковым Д.А. [219]. Для этого измерялась зависимость относительного градиента скорости при гашении пламени ($a_q/a_{q,0}$) от объемной концентрации паров добавок ингибиторов в потоке воздуха. Величина градиента скорости при погасании пламени рассчитывалась по формуле (1.2) исходя из заданных величин скорости потока газов при погасании пламени, плотности газовых смесей и расстояния между торцами трубок. Величина градиента скорости $a_{q,0}$ при погасании пламени $\text{CH}_4+\text{N}_2/\text{O}_2+\text{N}_2$ без добавки составляла 750 см^{-1} . Гашение пламени достигалось путем постепенного увеличения скоростей потоков горючей и окислительной смесей при сохранении положения пламени в центре зазора между срезами сопел горелки. В начале эксперимента устанавливались потоки горючей и окислительной смесей около $20 \text{ см}^3/\text{с}$ (н.у.) и зажигалось пламя, после чего скорости потоков окислителя и горючего увеличивались на $0.5 \text{ см}^3/\text{с}$ (н.у.). Так как ввод жидких ингибиторов не был синхронизирован с системой управления расходами отдельных компонентов газовых смесей, то это приводило к уменьшению концентрации добавки ФОС в потоке (при фиксированном его массовом расходе) при увеличении потока окислителя, поэтому, по аналогии с предложенной в работе [121] методикой проведения этих экспериментов, при приближении к условиям гашения пламени поток окислителя не изменяли, а поток горючей смеси медленно увеличивали вплоть до момента гашения пламени. При такой процедуре определения величины градиента скорости смещение положения пламени было несущественным. Для расчета a_q использовали максимальные величины потоков горючей и окислительной смесей, при которых пламя еще существует. Для уменьшения ошибок, при приближении к условиям гашения пламени, каждый последующий шаг увеличения скорости потока горючей смеси производили через 15 секунд. При заданной концентрации добавки ингибитора измерение величины градиента скорости выполнялся не менее 3 раз. Погрешность измерения значений $a_q/a_{q,0}$ при заданной концентрации добавки ингибитора для вышеописанного метода составляет 10%.

2.5. Исследование структуры пламен методом зондовой масс-спектрометрии

2.5.1. Установка зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии пламен

Установка для зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии создана в 1989 году коллективом сотрудников лаборатории КПГ ИХКГ СО РАН по инициативе и под руководством д.ф.-м.н., профессора Коробеничева О.П. На этой установке проведена большая серия исследований химической структуры пламен различных предварительно перемешанных смесей допированных различными веществами, включая фосфорсодержащие. Схема этой установки приведена на Рисунке 11. Для анализа состава газообразных продуктов в установке используется квадрупольный масс-спектрометр MC-7302 с модернизированным ионным источником электронного удара с малым разбросом энергии электронов ("мягкая" ионизация).

Отбор пробы газа производится в непрерывном режиме с помощью конического

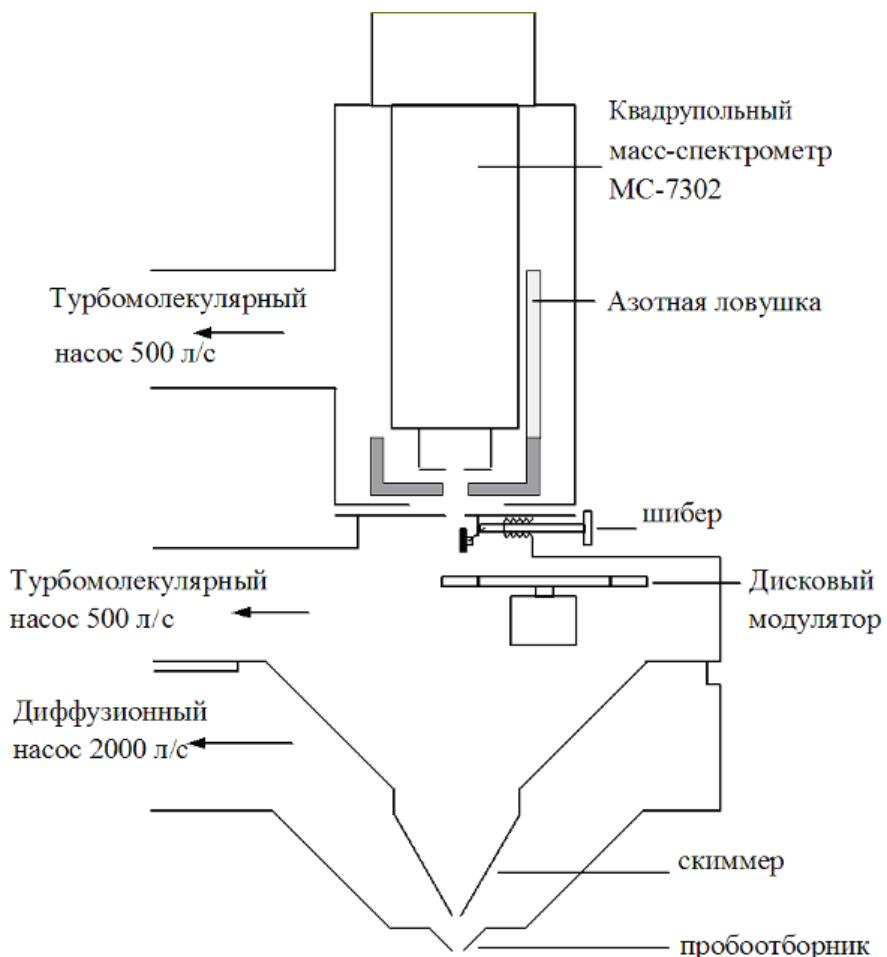


Рисунок 11. Схема установки для исследования структуры газовых пламен методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии.

пробоотборника. При расширении газа в пробоотборнике образуется сверхзвуковая струя, истекающая в 1-ую вакуумную камеру, которая откачивается паромасляным диффузионным насосом с производительностью 1100 л/с. Рабочее давление в 1-ой вакуумной камере при напуске пробы газа составляет 1×10^{-3} торр. В 1-ой вакуумной камере на расстоянии 20 мм от отверстия пробоотборника соосно с ним расположен скиммер (конус из нержавеющей стали) с отверстием диаметром 0.64 мм, внутренним углом при вершине 40^0 , внешним углом 60^0 . Скиммер выделяет центральную часть газового потока, который через его отверстие поступает во 2-ую вакуумную камеру, откачиваемую турбомолекулярным насосом ТМН-500 производительностью 500 л/с. Для уменьшения возмущений сверхзвуковой струи края отверстия скиммера были механически обработаны до минимально возможной толщины его стенок. Во 2-ой вакуумной камере располагается коллиматор диаметром 4 мм. Рабочее давление в этой камере составляет 3×10^{-5} торр.

Молекулярный поток после прохождения коллиматора поступает в 3-ую вакуумную камеру, откачиваемую турбомолекулярным насосом ТМН-500 производительностью 500 л/с, где расположен ионный источник масс-спектрометра. Рабочее давление в этой камере составляет 2×10^{-8} торр. Характерные расстояния между отверстиями пробоотборника и скиммера – 20 мм, скиммера и коллиматора – 350 мм, коллиматора и ионным источником – 50 мм. Во 2-ой вакуумной камере размещен дисковый модулятор молекулярного пучка. При вращении этого диска происходит периодическое перекрывание молекулярного пучка (модулирование газового потока), что позволяет использовать метод синхронного детектирования для вычета фонового спектра остаточных газов в 3-ей вакуумной камере из измеряемого сигнала.

Пробоотборник является одним из самых ключевых элементов системы отбора пробы, т.к. он обеспечивает «замораживание» химических реакций в газодинамической струе, а также от его параметров зависят характер и величина возмущений, которые он вносит в пламя. В плоскости входного отверстия пробоотборника данной конструкции скорость струи газа соответствует скорости звука, поэтому этот тип пробоотборника также называют «звуковым» зондом. В качестве «звукового» зонда в данной работе использовался тонкостенный конус из кварцевого стекла с внутренним и внешним углами раствора 40^0 и 50^0 соответственно. Зонд имеет отверстие диаметром 0.08 мм, толщину стенок у отверстия - 0.08 мм, высоту - 25 мм. Количественное обоснование метода зондовой масс-спектрометрии пламен, включая конструкционные особенности установки приведено в работе [223]. На Рисунке 12 приведена конструкция пробоотборника и узла его крепления к установке. Крепление пробоотборника к латунной шайбе выполнено с помощью эпоксидного клея ЭД-20. Латунная шайба с пробоотборником фиксируется между двумя водоохлаждаемыми фланцами из нержавеющей стали с помощью резиновых прокладок.

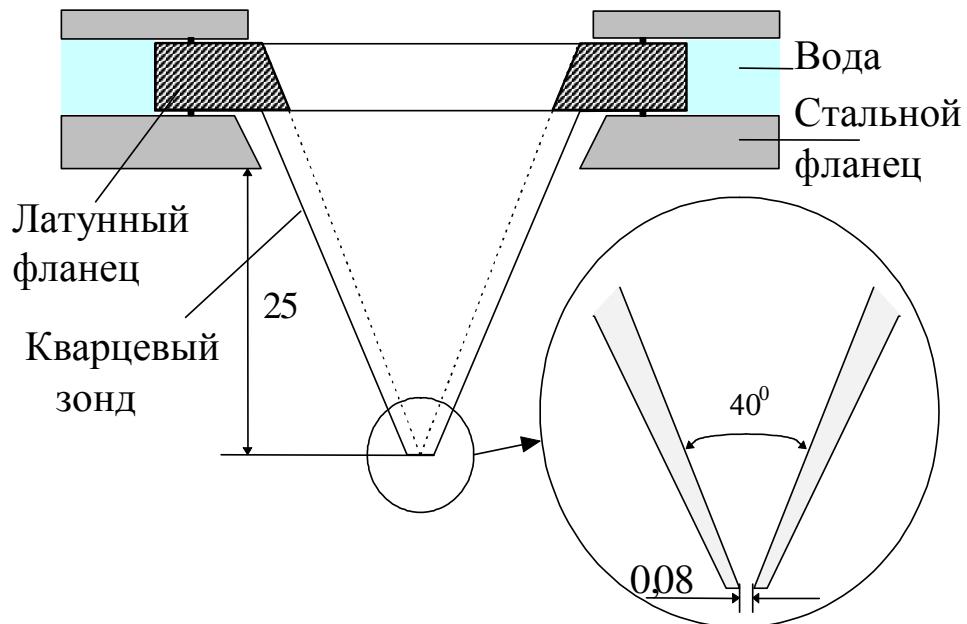


Рисунок 12. Конструкция кварцевого пробоотборника для отбора газа из пламен.

Система сбора данных масс-спектрометра устанавливает масс-спектрометр на выбранные пики масс, задает энергию ионизирующих электронов ионного источника, обеспечивает регистрацию масс-спектра в режиме синхронного детектирования. Сигнал (ионный ток) регистрируется с помощью вторичного электронного умножителя (ВЭУ-6), после чего преобразуется усилителем-формирователем в дискретный вид и подается на счетчик импульсов. Для учета вклада остаточных газов в регистрируемый масс-спектр применяется система синхронного детектирования с механической модуляцией молекулярного пучка вращающимся диском с прорезями. Выделение переменной составляющей регистрируемого сигнала производится программно. Выбор измеряемого пика массы производится программно подачей определенного напряжения с помощью цифро-аналогового преобразователя (ЦАП) на вход управления амплитудой высокочастотного генератора масс-спектрометра. С помощью другого ЦАП задается энергия ионизирующих электронов в ионном источнике масс-спектрометра в диапазоне от 8 до 20 эВ с точностью 0.0025 эВ.

При измерениях энергия ионизирующих электронов выбирается таким образом, чтобы по возможности либо исключить вклады от осколочных ионов в измеряемые пики масс от других соединений, либо количественно определить величину вкладов от других соединений для последующего их вычета. Значения энергии ионизирующих электронов и потенциалы ионизации для измеренных в данных исследованиях соединений были взяты из литературы [224], а также ранее обоснованы в работе [70] и представлены в Таблице 4.

Таблица 4. Потенциалы ионизации и энергия ионизирующих электронов для измеряемых в пламени веществ

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

* Справочные данные [224]

** Данные из работы [70]

2.5.2. Микрозондовая методика отбора пробы из пламени

В качестве микрозондового пробоотборника использовалась трубка из кварцевого стекла диаметром 6 мм и толщиной стенок 1 мм, длиной 70 мм. На одном из концов трубка конусообразно сужается с углом 20 градусов на длине 12 мм и имеет отверстие диаметром 0.04 мм, толщина стенок вблизи отверстия – 0.08 мм. Микрозонд с помощью гибкой вакуумной трубы и крана соединяется с системой ввода пробы в ионный источник квадрупольного масс-спектрометра MC 7302. Для измерения профилей концентрации соединений в пламени, микрозонд перемещали с помощью сканирующего устройства с точностью ± 0.01 мм. Преимуществом микрозондовой методики является меньшие тепловые и аэродинамические возмущения исследуемого пламени по сравнению с отбором пробы с помощью «звукового» зонда, а недостатком – невозможность проводить идентификацию и измерения концентрации короткоживущих лабильных соединений из-за их гибели на внутренних стенках линии доставки.

2.5.3. Калибровка молекулярно-пучковой масс-спектрометрической системы в предварительно перемешанных пламенах

Расчет мольной доли соединения C_i в пламени проводили по результатам измерений интенсивности соответствующих пиков масс в масс-спектре пробы газа с использованием калибровочных коэффициентов:

$$C_i = \frac{k_i I_i}{\sum_j k_j I_j}, \quad (2.2)$$

где k_i, k_j – калибровочные коэффициенты для i и j – ого соединений, I_i и I_j – интенсивности пиков, соответствующие i и j – ому соединениям соответственно.

Калибровочные коэффициенты для стабильных газовых компонентов пламени, таких как H_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 и т.д., определяли по составу исходной горючей смеси или путем прямой калибровкой по газовым смесям известного состава. Эта работа проводилась совместно с Князьковым Д.А. [219] и Картошовой И.В. [249]. Калибровочные газовые смеси готовили из чистых газов (не хуже 99.9% чистоты) в стальном баллоне по парциальным давлениям. В качестве реперного газа в составе калибровочных смесей, а также в горючих смесях в экспериментах,

использовали аргон. Калибровочный коэффициент (k_i) относительно аргона вычислялся по формуле:

$$k_i = C_i \times I_{40} / C_{Ar} \times I_i, \quad (2.3)$$

где I_i , I_{40} - интенсивности материнского пика соединения i и Ar соответственно, C_i , C_{Ar} – мольная доля калибруемого соединения и Ar соответственно. Для жидких компонентов, таких как H_2O для калибровки проводили измерение соответствующих пиков масс (м/е 18) в нагретом до $200^{\circ}C$ потоке смеси паров воды и Ar.

Основными конечными продуктами превращения ФОС в пламени являются PO, PO_2 , HOPO, HOPO₂ и OP(OH)₃. Калибровочные коэффициенты для этих веществ сильно зависят от точности настроек ионного источника и квадрупольного фильтра масс-спектрометра, поэтому их необходимо проводить непосредственно перед измерениями структуры пламени и/или после них. Концентрация фосфорсодержащих соединений в метано-кислородных пламенах с добавкой ТМФ при 1 атм, измеренная на расстоянии 5 мм от горелки, с точностью ошибки эксперимента совпадает с их термодинамически равновесной концентрацией [82]. Эти данные были использованы для калибровки по основным фосфорсодержащим продуктам горения ТМФ - PO_2 , PO, HOPO₂, HOPO и H_3PO_4 . Доля аргона как газа-разбавителя в составе исследованных горючих смесей составляла порядка 80 об.%, поэтому коэффициенты чувствительности для этих фосфорсодержащих продуктов определялись относительно него с использованием формулы (2.3).

Для повышения точности определения коэффициентов чувствительности, измерения интенсивностей пиков масс проводились в зоне конечных продуктов горения (5 мм от горелки) в $CH_4/O_2/Ar$ пламенах с добавкой 0.2% ТМФ двух составов: с избытком окислителя (0.06/0.15/0.79, $\phi = 0.8$) и с избытком горючего (0.075/0.125/0.8, $\phi = 1.2$). Термодинамически равновесная концентрация фосфорсодержащих продуктов горения ТМФ была вычислена в программе EQUIL [225]. Полученные значения коэффициентов чувствительности для фосфорсодержащих продуктов горения ТМФ представлены в Таблице 5.

Таблица 5. Калибровочные коэффициенты для основных фосфорсодержащих продуктов горения ТМФ

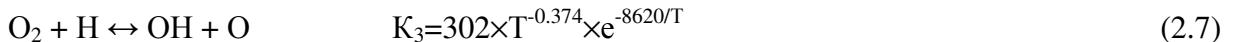
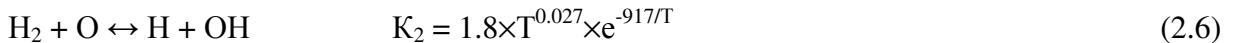
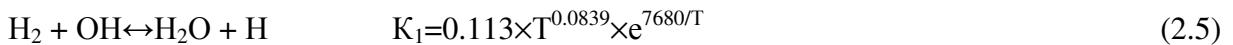
	k_{PO}	k_{PO_2}	K_{HOPO}	k_{HOPO_2}	$k_{OP(OH)_3}$
k_i	0.15	2.5	0.8	0.35	0.2
Погрешность	35 %	35 %	20 %	35 %	35%

С помощью полученных калибровочных коэффициентов рассчитывается концентрация для фосфорсодержащих веществ:

$$\frac{C_i^P}{\sum_n C_n^P} = \frac{k_i I_i}{\sum_j k_j I_j}, \quad (2.4)$$

где $\sum_n C_n^P$ - сумма концентраций всех фосфорсодержащих веществ.

Для калибровки по концентрации Н и OH в пламени использован хорошо известный в литературе подход, основанный на том, что "в углеводоро-кислородных пламенах концентрация радикалов Н, О и OH в зоне продуктов горения значительно выше их равновесной концентрации" [226]. Сверхравновесная концентрация Н, О и OH устанавливается благодаря детальному равновесию по 3 "быстрым" реакциям:



"Зависимости констант скорости этих трех реакций от температуры известны с хорошей точностью" [227]. Используя принцип детального равновесия по «быстрым» реакциям и приближение квазистационарных концентраций радикалов Н, О и OH, можно аналитически выразить концентрацию этих радикалов:

$$[OH] = \sqrt{K_2 \times K_3 \times [O_2] \times [H_2]} \quad (2.8)$$

$$[O] = \frac{K_1 \times K_3 \times [H_2] \times [O_2]}{[H_2O]} \quad (2.9)$$

$$[H] = \frac{[OH] \times [O]}{K_3 \times [O_2]} \quad (2.10)$$

Из приведенных выражений видно, что для определения конечных концентраций радикалов Н и OH в исследуемом пламени требуется знать конечную концентрацию H₂, O₂, H₂O и температуру. Однако в зоне конечных продуктов измерить с достаточной точностью конечные концентрации H₂, O₂ достаточно трудно, так как в бедном пламени концентрация H₂ достаточно низкая, а в богатом пламени концентрация O₂ также незначительная, поэтому измерить одновременно концентрации H₂ и O₂ в бедном или богатом пламени с достаточной точностью довольно трудно, что влечет за собой большую погрешность в измерении концентрации этих веществ. Для решения этой проблемы концентрация H₂, O₂ и H₂O в конечных продуктах горения была рассчитана с помощью программы PREMIX (см. п. 2.8.1) и механизм окисления метана GRI 3.0 [228]. В расчетах использовался

экспериментально измеренный термопарой профиль температуры (см. п. 2.6). Такой подход для калибровки по радикалам с использованием только расчетных данных по концентрации кислорода, водорода и воды в пламени является некоторым приближением. Однако в качестве возможного обоснования правомочности применения такого подхода можно указать, что использованный для этих целей химико-кинетический механизм окисления метана GRI 3.0 был протестирован на большом количестве различных экспериментальных данных, включая структуру пламени, поэтому его применение позволяет с достаточной точностью рассчитать концентрацию стабильных конечных продуктов горения.

Используя результаты вышеописанной процедуры калибровки по радикалам Н, О и OH, их концентрация C_i в произвольной точке в пламени рассчитывалась по формуле $C_i = \frac{I_i}{I_0} C_0$, где I_i - интенсивность пика масс соответствующая радикалу, в произвольной точке, I_0 и C_0 – интенсивность пика и концентрация радикалов в зоне конечных продуктов горения.

2.5.4. Калибровка в пламени на противотоках

Пламя на противотоках представляет, с точки зрения количественного определения профилей концентрации веществ, более сложную систему, так как состав взаимно направленных газовых потоков может заметно отличаться друг от друга. В данной работе для нахождения распределения концентрации CH₄ и O₂ в пламени на противотоках использовали профили интенсивности соответствующих пиков масс I_i связанные с концентрацией C_i соотношением:

$$C_i = I_i \cdot C_0 / I_0, \quad (2.11)$$

где I₀ и C₀ – интенсивность пика и концентрация CH₄ и O₂ в смеси известного состава. Концентрация C₀ соответствовала исходному составу смесей горючего (для CH₄) и окислителя (для O₂).

Для получения распределения концентраций Н, OH и CO₂ в пламени на противотоках интенсивность соответствующих пиков масс в точке их максимума соотносили с их максимальной концентрацией на рассчитанных профилях их концентраций в пламени без добавки ТМФ. Определенные таким образом коэффициенты чувствительности для Н, OH и CO₂ в пламени без добавки ТМФ в дальнейшем использовали для расчета концентрации этих соединений в пламени с добавкой. Такая процедура обработки экспериментальных данных позволила достаточно точно измерить относительный эффект добавки ТМФ на профили концентраций Н и OH. Эта работа проводилась совместно с Князьевым Д.А. [219].

При измерении профилей концентрации РО, РО₂, НОРО₂, НОРО в пламени на противотоках предполагали, что в зоне с максимальной температурой концентрация этих веществ соответствует термодинамически равновесному составу, аналогично тому, как это имеет место в стабилизированных на плоской горелке предварительно перемешанных пламенах. На основе расчетов равновесного состава продуктов горения в пламени на противотоках были рассчитаны калибровочные коэффициенты для вышеперечисленных фосфорсодержащих веществ. Полученные для фосфорсодержащих веществ данным методом калибровочные коэффициенты оказались пропорциональны коэффициентам, измеренным в предварительно перемешанных пламенах.

2.5.5. Погрешность измерения концентраций веществ в пламенах

Погрешность измерения концентраций веществ методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии определяется рядом факторов, основным из которых является ошибка измерения интенсивности пика в масс-спектре. Точность измерения интенсивности пика масс зависит от концентрации соответствующего соединения в пламени, а также от интенсивности этого пика в фоновом спектре. В Таблице 6 приведена относительная погрешность определения концентраций некоторых соединений методами МПМС, а также микрозондовой масс-спектрометрии (для стабильных соединений). Из Таблицы 6 можно видеть, что для короткоживущих соединений, таких как атомы Н, погрешность измерения их концентрации довольно существенная, поэтому измерения повторяли несколько раз и, как правило, результаты усредняли по 5-6 экспериментам.

Таблица 6. Относительные погрешности измерения концентрации соединений в пламенах

Соединение	Относительная погрешность, %	Соединение	Относительная погрешность, %
H	~50	РО	~35
OH	~30	РО ₂	~35
CH ₄	~14	НОРО	~35
H ₂ O	~14	НОРО ₂	~35
O ₂	~14	H ₃ PO ₄	~35
CO ₂	~14	ТМФ	~35

2.6. Методика измерения температуры в пламени с помощью микротермопар

Распределение температуры в пламенах измеряли с помощью микротермопар имеющих П-образную форму. Термопары изготавливались из проволоки диаметром 0.02-0.05 мм. Для изготовления термопар отрезки платиновой (Pt 100%) и платино-родиевой (Pt90%Rh10%) проволоки длиной около 15 мм сваривали точечной электрической сваркой. Для контроля качества спая использовали микроскоп МБС-10. Изготовленную термопару приваривали к выводам толщиной 0.2 мм, изготовленных из соответствующих сплавов. Общая конструкция микротермопары приведена на Рисунке 13. Для предотвращения деформации термопары при нагреве и охлаждении, в конструкции держателя термопары предусмотрены пружины, закрепленные одним концом на тонких керамических трубках, а другим – на подводящих выводах. Поверхность термопары покрывали тонким слоем SiO_2 для уменьшения каталитических эффектов. Для этого термопару вносили в пламя спиртовки, в которое подавали небольшое количество паров силиконового масла ПМС-200. В зависимости от типа используемой горелки длина плеча термопары для измерения профилей температуры составляла 6 и 12 мм для плоской горелки и горелки на противотоках соответственно. Термопара с такой длиной плеча вносит в пламя минимальные аэродинамические возмущения и в то же время с достаточной точностью позволяет позиционировать место спая в пространстве между соплами горелки. Учет потерь тепла на излучение проводился с помощью формулы Кескена:

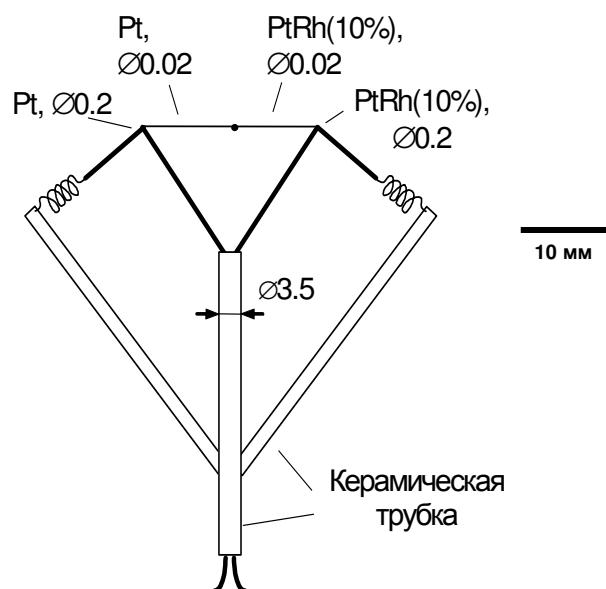


Рисунок 13. Конструкция микротермопары.

$$\Delta T = T_g - T_c = [1.25 \varepsilon \sigma d^{3/4} (T_c^4 - T_w^4) (\eta/\rho v)^{1/4}] / \lambda \quad (2.12)$$

где " T_g " - температура газа, T_c - температура термоспая, T_w - температура окружающей среды, ε - степень черноты термопары, σ - постоянная Стефана-Больцмана, d - диаметр термопары, λ , η - коэффициенты теплопроводности и вязкости газа, ρ , v – плотность и скорость газа" [229]. Погрешность измерения температуры описанным микротермопарным методом составляет около ± 40 К.

2.7. Методика измерения концентрационных пределов распространения пламен горючих смесей с добавками ингибиторов

2.7.1 Обоснование экспериментальной методики

Одним из наиболее распространенных методов в нашей стране измерения концентрационных пределов распространения пламен горючих смесей газообразных и жидкких топлив является метод цилиндрической камеры, описанный в ГОСТ 12.1.044-89 [230]. В этом методе цилиндрическая камера заполняется горючей смесью с концентрацией горючего, при которой еще возможно распространение пламени. Поджигание горючей смеси производится электрической искрой и фиксируется факт распространения пламени. Затем камера заполняется горючей смесью с другой концентрацией горючего (выше или ниже в зависимости от определяемого предела – верхнего или нижнего) и снова производится поджигание. Таким образом, в серии нескольких экспериментов измеряется минимальное или максимальное содержание горючего, при котором возможно распространение пламени. В данном методе результаты измерений могут зависеть, например, от размеров реакционного сосуда, формы и размеров электродов, энергии искрового разряда и др.

Другой метод определения концентрационных пределов распространения пламени основан на использовании цилиндрической горелки (tubular burner) [231, 232]. Эта горелка состоит из изготовленного из латуни пористого цилиндра, в который снаружи через его стенки подается горючая смесь. Горючую смесь поджигают внутри горелки так, чтобы пламя стабилизировалось на внутренней поверхности пористого цилиндра. Для измерения верхнего или нижнего концентрационного предела концентрацию топлива в горючей смеси увеличивают или уменьшают до момента погасания пламени. Результат измерений пределов зависит от расхода горючей смеси и продолжительности эксперимента, так как из-за прогрева горелки температура горючей смеси со временем увеличивается.

В действительности эти и другие методы дают различающиеся значения пределов распространения пламени для горючей смеси одного и того же состава. Кроме того, результаты измерений на экспериментальных установках одного типа отличаются в зависимости от их конкретных параметров. Есть ряд причин, которые сильно влияют на результаты измерений концентрационных пределов и поэтому усложняют процедуру их определения. Основными являются радиационные и конвективные теплопотери, а также эффекты растяжения пламени [231, 233]. Для измерения концентрационных пределов распространения пламен метод горелки со встречными потоками представляется достаточно

удобным, так как позволяет уменьшить тепловые потери из пламени и учитывает эффекты растяжения пламени. Ранее этот метод применялся для измерения концентрационных пределов распространения пламен смесей фторхлоруглеводородов с воздухом [91-93], а также для метано- и пропано-воздушных смесей [234]. Методика измерения пределов с помощью горелки на противотоках заключается в определении зависимости градиента скорости (K_{ext}) при погасании пламени от коэффициента избытка топлива в горючей смеси (ϕ).

Величина K_{ext} рассчитывается как отношение суммы скоростей потоков на срезе сопел горелки к расстоянию между ее соплами. На Рисунке 14 в качестве примера приведена зависимость K_{ext} от ϕ , полученная в работе [234] для смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$.

Концентрационные пределы распространения пламени (коэффициент избытка топлива в горючей смеси) в условиях минимальных теплопотерь и отсутствии эффекта растяжения пламени находят путем экстраполяции зависимости градиента скорости от ϕ к нулевому значению градиента скорости. Ввиду простоты реализации и хорошей воспроизводимости метод горелки со встречными потоками был использован для изучения влияния добавок ТМФ на концентрационные пределы распространения пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$.

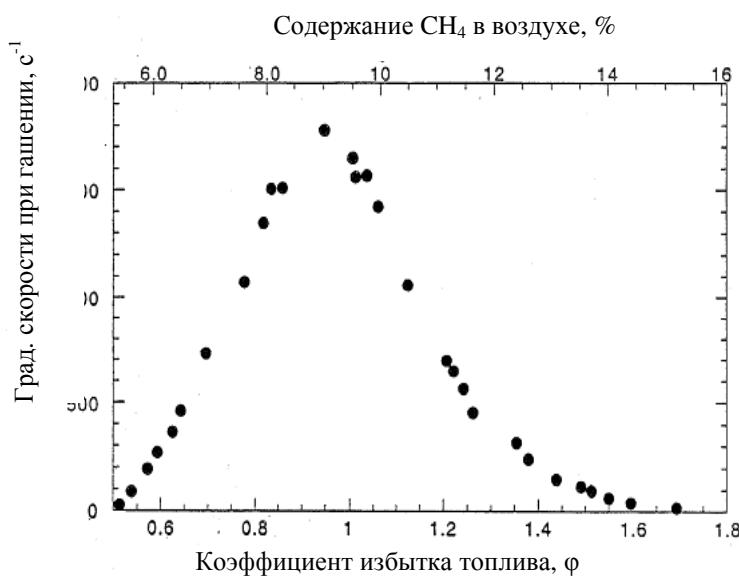


Рисунок 14. Зависимость градиента скорости при гашении пламени от концентрации метана в смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$. Данные из работы [234].

2.7.2. Экспериментальная установка для измерения концентрационных пределов распространения пламен

Для измерения концентрационных пределов распространения пламени с использованием экстраполяции экспериментально измеренной зависимости $K_{ext}(\phi)$ необходимо получить данные только для того диапазона значений ϕ , которые соответствуют малым значениям K_{ext} (Рисунок 14). Горелка со встречными потоками, которая применялась в экспериментах по гашению пламени на встречных потоках горючего и окислителя добавками ФОС (в "диффузионном" пламени, см. п. 2.3), из-за малого диаметра сопел горелки (6.8 мм) не подходит для измерения концентрационных пределов распространения предварительно перемешанного пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$. При таком диаметре сопел горелки минимальная величина градиента скорости, при котором стабилизируется двойное пламя на встречных потоках смесей $\text{CH}_4/\text{воздух}$, составляет около 180 см^{-1} . При меньших значениях градиента скорости, пламя на такой горелке не удается стабилизировать в центре зазора между соплами и оно перемещается к одному из сопел горелки, что может искажать результаты измерений из-за потери тепла из пламени в трубки горелки. Поэтому описанная в п. 2.3. горелка позволяла работать с пламенами метано-воздушных смесей в интервале ϕ лишь от 0.6 до 1.4, однако, как можно видеть из Рисунка 14, для измерения концентрационных пределов распространения пламени необходимо проводить измерения K_{ext} при $\phi < 0.6$ и $\phi > 1.5$. Согласно имеющимся в литературе данным, для получения пламен с меньшим растяжением (с меньшим градиентом скорости) необходимо увеличить диаметром сопел горелки до $10 \div 30 \text{ мм}$ [92, 93], поэтому для определения концентрационных пределов распространения использовалась горелка с диаметром сопел 16 мм и зазором между из торцами 10 мм. Смесь $\text{CH}_4/\text{воздух}$ подается по внутренним трубкам сверху и снизу. Для изоляции зоны горения от подмешивания воздуха, в зазор между трубками подается азот. Схема экспериментального стенда показана на Рисунке 15. Этот стенд был сделан совместно с Князьевым Д.А. [219] и Якимовым С.А. Также на этом рисунке показан типичный вид так называемого двойного пламени («twin flame») на противотоках предварительно перемешанных смесей $\text{CH}_4/\text{воздух}$.

Система подготовки газовой смеси с регуляторами массового расхода газов обеспечивала расход смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ заданного состава до $180 \text{ см}^3/\text{с}$ (н.у.). Пары ТМФ в требуемой концентрации вводились в потоки горючей смеси с помощью двух барботёров, температура которых поддерживалась с помощью жидкостного термостата с точностью $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Преимущество применения барботёров перед системой подачи жидких ФОС с помощью форсунки в газовый поток заключается в том, что это обеспечивает постоянство концентрации паров добавки в горючей смеси при изменении величины ее потока через барботер, что облегчает проведение экспериментов по гашению, в которых требуется менять расход обеих потоков горючей смеси через сопла горелки.

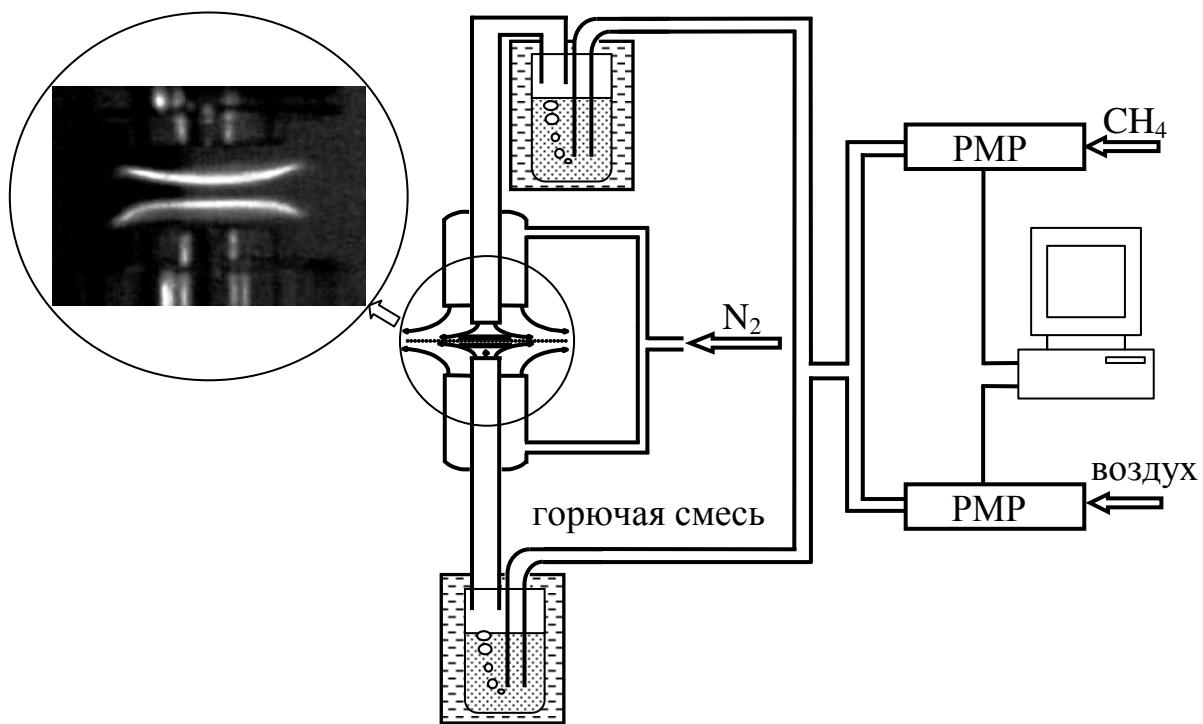


Рисунок 15. Экспериментальный стенд для изучения эффекта добавки ТМФ на концентрационные пределы распространения пламени горючей смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$.

В описанной установке использование барботёров обеспечило концентрацию добавки паров ТМФ до 0.5 об.% в горючей смеси во всем диапазоне ее расхода (до $180 \text{ см}^3/\text{с}$). Для исключения конденсации паров ТМФ внутри горелки, обдувающий поток азота нагревали до 95°C с помощью электрических нагревателей. Нагретый поток азота в свою очередь подогревал внутренне трубы горелки и поступающую по ним горючую смесь. Температура горючей смеси, истекающей из сопел, измерялась двумя термопарами, установленными на расстоянии 50 мм от их выхода. Верхняя часть горелки (внешняя трубка) для предотвращения ее перегрева от пламени охлаждалась с помощью навитой на нее медной трубы, по которой циркулировала вода.

Процедура измерения градиента скорости при гашении предварительно перемешанного пламени на противотоках аналогична той, которая использована при гашении пламени на противотоках горючей и окислительной смесей (п. 2.4). При росте скорости потоков горючей смеси происходит "сближение" двух пламен, которые при дальнейшем увеличении расхода смесей практически "сливаются" в одно пламя. Это указывало на приближение пламени к условиям погасания и помогало определить момент, после которого было необходимо более плавно увеличивать скорость потоков для более высокой точности определения величины их предельной скорости. Погрешность измерения концентрационных пределов распространения пламени для предварительно перемешанной смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ с помощью этого метода составляет до 0.4% об. CH_4 .

2.8. Методика численного моделирования скорости распространения, химической и тепловой структуры пламен в пакете программ CHEMKIN

Численное моделирование широко используется для вычисления скорости распространения, тепловой и химической структуры многокомпонентных ламинарных пламен предварительно перемешанных смесей, а также пламен на противотоках горючего и окислителя. Среди программ наиболее распространен пакет программ CHEMKIN, созданный в Национальной лаборатории Сандия (США) [235-239]. Программы пакета CHEMKIN включают базы данных и подпрограммы для решения различных газодинамических задач с учетом кинетики элементарных химических реакций, термохимии и диффузии веществ. Результаты численного моделирования процессов в пламенах, представленные в данной работе, были получены с использованием пакета программ CHEMKIN –II [238].

2.8.1. Подпрограмма PREMIX. Моделирование свободно распространяющихся и стабилизированных на плоской горелке пламен

Подпрограмма PREMIX (premixed flame) из пакета программ CHEMKIN-II служит для численного моделирования ламинарных предварительно перемешанных пламен газообразных горючих смесей в одномерной постановке. С ее помощью рассчитывается скорость распространения, профили температуры и концентраций веществ в свободно распространяющихся или стабилизированных на плоской горелке пламенах. Подпрограмма OPPDIF (opposed diffusion flame) из того же пакета программ служит для численного моделирования пламен на встречных потоках газовых горючих и окислительных смесей, а также пламен на встречных потоках предварительно перемешанных смесей горючего и окислителя. При определенных условиях в экспериментах можно создать квазиодномерные пламена, что дает возможность сопоставлять результаты измерений с численными расчетами, проводить анализ и проверку химико-кинетических механизмов реакций, исследовать кинетику элементарных химических реакций в условиях горения.

Для численных расчетов структуры и скорости горения пламен с помощью пакета программ CHEMKIN необходимо задать исходные данные - набор элементарных химических реакций и констант их скоростей в аррениусовском виде, термохимические и транспортные свойства всех веществ. Подпрограмма-интерпретатор формирует из этой информации базы

данных, которые затем непосредственно используются основной программой для расчета характеристик пламен. В зависимости от типа расчетной задачи, в специальный входной текстовый файл включаются параметры моделируемой системы и граничные условия.

Подпрограмма PREMIX предназначена для моделирования двух типов пламен: свободно распространяющегося или стабилизированного на плоской горелке. В первом случае скорость распространения пламени, температура и концентрации соединений рассчитываются из законов сохранения. Во втором случае в качестве граничного условия задается скорость массового расхода горючей смеси, распределение температуры в пламени либо рассчитывается из закона сохранения энергии, либо задается пользователем. Как правило, во избежание необходимости определения тепловых потерь из пламени в горелку, в качестве входного параметра в расчетах используют экспериментально измеренный профиль температуры.

2.8.1.1. Математическая постановка задачи для подпрограммы PREMIX

В основе метода численного моделирования параметров изобарического квазиодномерного пламени в пакете программ CHEMKIN лежит решение системы уравнений состояния, сохранения энергии, компонентов, непрерывности:

$$p = \frac{\rho R T}{\overline{W}}, \quad (2.14)$$

$$\frac{\dot{M}dT}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda s \frac{dT}{dx} \right) + \frac{s}{c_p} \sum_{k=1}^K \rho Y_k V_k C_{pk} \frac{dT}{dx} + \frac{s}{c_p} \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k = 0, \quad (2.15)$$

$$\frac{\dot{M}dY}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho s Y_k V_k) - s \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (k=1\dots K), \quad (2.16)$$

$$\dot{M} = \rho U s, \quad (2.17)$$

где "R - универсальная газовая постоянная, x - пространственная координата, T - температура, p - давление, U - скорость газовой смеси, λ - теплопроводность газовой смеси, Y_k - массовая доля k-го компонента (общее число компонентов в системе K), $\overline{W} = \sum_{k=1}^K C_k W_k$ - средний молекулярный вес смеси, C_k , W_k - мольная доля и молекулярный вес k-го компонента, \dot{M} - скорость массового потока, ρ - массовая плотность, c_p - теплоемкость при постоянном давлении, c_{pk} - теплоемкость при постоянного давлении k-го компонента, $\dot{\omega}_k$ - скорость

производства k-го компонента в химической реакции на единицу объема, h_k - удельная энталпия k-го компонента, V_k - диффузионная скорость k-го компонента, s - площадь поперечного сечения трубы тока, ограничивающей пламя (по умолчанию площадь трубы тока принята постоянной)" [235].

Для всех участвующих в процессе горения веществ "термохимические параметры задаются в виде полиномов четвертой степени по температуре:

$$c_p^0 / R = c_{p,1}^0 + c_{p,2}^0 T + c_{p,3}^0 T^2 + c_{p,4}^0 T^3 + c_{p,5}^0 T^4$$

$$H_T^0 = c_{p,6}^0 R + \int_{T=298}^T c_p^0 dT$$

$$S_T^0 = c_{p,7}^0 R + \int_{T=298}^T \frac{c_p^0}{T} dT$$

и включаются в виде таблиц данных ($c_{p,1}^0 - c_{p,7}^0$) во входной файл" [237]. "Индекс "0"" означает стандартное состояние идеального газа при P=1 атм; вещество берется в количестве 1 моль; индекс "т" означает, что термохимические параметры взяты при температуре T" [237].

Диффузионная скорость компонента задается или по модели многокомпонентной диффузии:

$$V_k = \frac{1}{C_k W} \sum_{j=1}^K W_j D_{kj} \frac{dC_j}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx},$$

или усредненной по смеси:

$$V_k = -D_{km} \frac{1}{C_k} \frac{dC_k}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx},$$

где $D_{km} = \frac{1-Y_k}{\sum_{j \neq k}^K \frac{C_j}{D_{jk}}}$ - коэффициент диффузии для усредненной смеси, D_{jk} и D_{kj} - бинарные коэффициенты диффузии, D^T_k - коэффициенты термодиффузии, Y_k и C_k - массовая и мольная доля k-го компонента.

Константа скорости i-ой химической реакции в прямом направлении задается в модифицированном Аррениусовском виде: $k_{fi} = A_i T^{n_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$, где E_i - энергия активации, n_i - показатель степени температурного множителя A_i - предэкспоненциальный множитель. В CHEMKIN константу скорости реакции можно задать в пределе низких и высоких давлений, а также определить параметры переходной кривой по давлению. Константа скорости i-ой химической реакции в обратном направлении k_{ri} вводится либо пользователем, либо автоматически рассчитывается из константы равновесия с помощью термохимических данных.

В зависимости от типа решаемой расчетной задачи задаются определенные граничные условия. В случае стабилизированного на горелке пламени задается фиксированный массовый поток горючей смеси \dot{M} . Температура и массовая скорость компонентов ($\varepsilon_k = Y_k + \frac{\rho Y_k V_k s}{\dot{M}}$) на «холодной» границе определяются из начальных условий. Градиенты концентраций всех компонентов и температуры на «горячей границе» пламени обращаются в нуль. Последнее условие необходимо для того, чтобы на «горячей границе» отсутствовали диффузационные потери энергии и массы.

В случае расчета свободно распространяющегося пламени скорость массового потока горючей смеси \dot{M} является собственным значением системы уравнений (2.14-2.17), поэтому для нахождения решения необходимо дополнительное граничное условие. В качестве такого условия задают температуру в одной точке так, чтобы на холодной границе градиенты концентраций компонентов и температуры были пренебрежимо малы (т.е. отсутствовал тепловой поток в горелку).

Система уравнений сохранения состояния, энергии, компонентов, непрерывности (2.14-2.17) в совокупности с заданными граничными условиями "представляет полную краевую задачу, которая в пакете программ CHEMKIN разделяется методом конечных разностей на систему алгебраических уравнений, решение которых находится с помощью модифицированного метода Ньютона" [237].

2.8.2. Подпрограмма OPPDIF. Моделирование пламен на противотоках

В этом разделе приведено описание подпрограммы OPPDIF и описаны уравнения, заложенные в основу ее математической модели.

Подпрограмма OPPDIF предназначена для численного моделирования пламени, стабилизированного на встречных потоках газов, которые формируются с помощью соосных сопел, направленных навстречу друг другу (Рисунок 5). В этой конфигурации образуется осесимметричное поле течения газовых потоков с плоскостью торможения в пространстве между торцами сопел. Пространственное положение плоскости торможения между соплами определяется законом сохранения импульса противонаправленных потоков. В случае предварительно перемешанных горючих смесей между соплами образуются два пламени, расположенных по разные стороны от плоскости торможения. Если один из потоков является топливной смесью, а другой окислительной, то между соплами образуется одно пламя, которое

иногда также называют «диффузионным». Если в противоточной горелке в качестве топлива используются углеводороды (в данной работе CH_4), то для образования стехиометрической смеси массовый расход окислителя должен быть выше, чем топлива, поэтому в таком случае происходит стабилизация пламени со стороны потока окислителя относительно плоскости торможения. При этом происходит диффузия топлива через плоскость торможения и пламя образуется в месте, где достигается стехиометрическое соотношение топливо/окислитель.

Пламя на противотоках является интересным объектом как для экспериментальных исследований, так и для численного моделирования, поскольку оно может рассматриваться как квазидномерное и адиабатическое (т.е. когда потерями тепла в горелку возможно пренебречь), что позволяет путем изучения его структуры исследовать механизм процессов окисления и горения различных веществ. В действительности поле течения в противоточной горелке является двумерным, однако в предположении, что радиальная составляющая скорости потока газа линейно изменяется в радиальном направлении, оно может быть сведено к одномерному случаю. Такой подход кардинально упрощает задачу, поскольку при этом "все зависимые переменные являются функциями только осевой координаты" [106]. Переход от "двумерного поля течения с зоной торможения к одномерному основан на рассмотрении задачи о поле течения (вблизи плоскости торможения) методом подобия, при котором поток несжимаемой среды направлен на плоскую стенку, перпендикулярную к направлению течения" [106].

Подпрограмма OPPDIF позволяет находить решение для системы квазидномерных уравнений, описывающих осесимметричное ламинарное пламя на противотоках. Эта модель была впервые предложена Ки и соавт. для "описания характеристик пламен на противотоках предварительно перемешанной горючей смеси" [240]. Позднее эта модель была адаптирована для моделирования пламен на противотоках горючего и окислителя [119].

2.8.2.1. Математическая постановка задачи для подпрограммы OPPDIF

В случае использования приближения Прандтля для пограничного слоя, можно пренебречь диффузией в перпендикулярном к потоку направлении (на Рисунке 5 это направление вдоль оси r). В этом случае из рассматриваемых уравнений можно исключить градиенты температуры и концентрации веществ в радиальном направлении, а также компоненту скорости потока v (см. Рисунок 5). Стационарное уравнение непрерывности в

цилиндрических координатах для осесимметричной конфигурации выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho v r) = 0 \quad (2.18)$$

где u и v – аксиальная и радиальная компоненты скорости, ρ – плотность газового потока. В предположении, что v/r и другие переменные являются функцией от координаты x , введены следующие параметры:

$$G(x) = -\frac{\rho v}{r} \quad \text{и} \quad F(x) = \frac{\rho u}{2},$$

связь между которыми задана:

$$G(x) = \frac{dF(x)}{dx} \quad (2.19)$$

Уравнение сохранения импульса имеет вид:

$$H - 2 \frac{d}{dx} \left(\frac{FG}{\rho} \right) + \frac{3G^2}{\rho} + \frac{d}{dx} \left[\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{G}{\rho} \right) \right] = 0, \quad (2.20)$$

где $H = \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial r} = const$ – пропорциональный градиенту давления в радиальном направлении параметр.

Закон сохранения энергии и компонентов задан уравнениями:

$$\rho u \frac{dT}{dx} - c_p \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{\rho}{c_p} \sum_k c_{pk} Y_k V_k \frac{dT}{dx} + \frac{1}{c_p} \sum_k h_k \omega_k = 0 \quad (2.21)$$

$$\rho u \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) - \omega_k W_k = 0, \quad k = 1 \dots K, \quad (2.22)$$

где T – температура, c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, μ – вязкость газовой смеси, λ – теплопроводность газовой смеси, h_k – удельная энтальпия k -го компонента, Y_k – массовая доля k -го компонента (имеется K компонентов), ω_k – скорость образования k -го компонента в химической реакции в единице объема, W_k – молярная масса k -го компонента, V_k – диффузационная скорость k -го компонента задается или по модели многокомпонентной диффузии:

$$\mathbf{V}_k = \frac{1}{X_k \bar{W}} \sum_{j=1}^K W_j D_{kj} \frac{dX_j}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}, \quad (2.23)$$

или усредненной по смеси:

$$\mathbf{V}_k = -D_{km} \frac{1}{X_k} \frac{dX_k}{dx} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}, \quad \text{где} \quad D_{km} = \frac{1 - Y_k}{\sum_{j \neq k}^K X_j / D_{jk}}, \quad (2.24)$$

D_{km} , D_{kj} , D_{jk} и D_k^T - коэффициенты многокомпонентной диффузии, усредненные по смеси, бинарные и коэффициенты термодиффузии, соответственно, X_k – мольная доля k-го компонента" [240]. Поскольку "градиент давления в газовом потоке постоянен, то величина H является собственным значением системы уравнений (2.19-2.22), то есть при установленных граничных условиях H должно иметь определенное значение, такое, чтобы существовало решение задачи" [240].

Для замыкания системы дифференциальных уравнений (2.19-2.22) задаются граничные условия на срезах сопел горелки для горючего (F), $x=0$, и окислителя (O), $x=L$:

$$x=0: F = \frac{\rho_F u_F}{2}, \quad G=0, \quad T=T_F, \quad \rho u Y_k + \rho Y_k V_k = (\rho u Y_k)_F; \quad (2.25)$$

$$x=L: F = \frac{\rho_O u_O}{2}, \quad G=0, \quad T=T_O, \quad \rho u Y_k + \rho Y_k V_k = (\rho u Y_k)_O. \quad (2.26)$$

В случае если в области выходного сечения сопел существует градиент скорости в радиальном направлении, то есть $v/r \neq 0$, то тогда G на границах принимает ненулевые значения.

Уравнения (2.19-2.22) и граничные условия (2.25-2.26) определяют краевую задачу с собственным значением H для набора зависимых переменных (F, G, T, Y_k). Для "дискретизации дифференциальных уравнений используется метод конечных разностей и решение системы дискретизированных уравнений используется метод Ньютона, термохимические данные для компонентов системы извлекаются из баз данных, сформированных с помощью подпрограмм из пакета CHEMKIN" [240].

2.8.3. Задание граничных условий

Аналогично как в PREMIX, в подпрограмме OPPDIF входные параметры для расчета задаются во входном файле текстового формата. Главными параметрами являются граничные

условия (в выходных сечениях сопел горелки), такие как "линейные скорости потоков - VOXI, VFUE, начальная температура потоков - TOXI, TFUE, соотношение компонентов в потоках окислителя и горючего, зазор между срезами сопел горелки - XEND, величины градиентов скоростей потоков окислителя и горючего (AOXI, AFUE) в радиальном направлении" [240]. Диффузионные скорости находятся из усредненных транспортных свойств компонентов смеси (MIX). Величины TOXI, TFUE и XEND соответствовали значениям в экспериментах.

Поскольку в данной работе использовалась горелка простой конструкции, у которой в качестве сопел использовались цилиндрические трубы вместо сопел со сложным сужающимся профилем, то действительное распределение скорости газа на выходе из трубок было неизвестно. Это несколько затрудняло задание входных параметров VOXI, VFUE и AOXI, AFUE. Существуют два основных типа граничных условий для этой системы: поршневое и потенциальное течение (Рисунок 16). Первый вариант реализуется при высоких значениях чисел Рейнольдса и характеризуется узкой зоной перемешивания потоков, поэтому пламя не оказывает влияния на поток, радиальная составляющая скорости потоков близка к нулю, градиент скорости возникает исключительно вблизи плоскости торможения потоков. Во втором

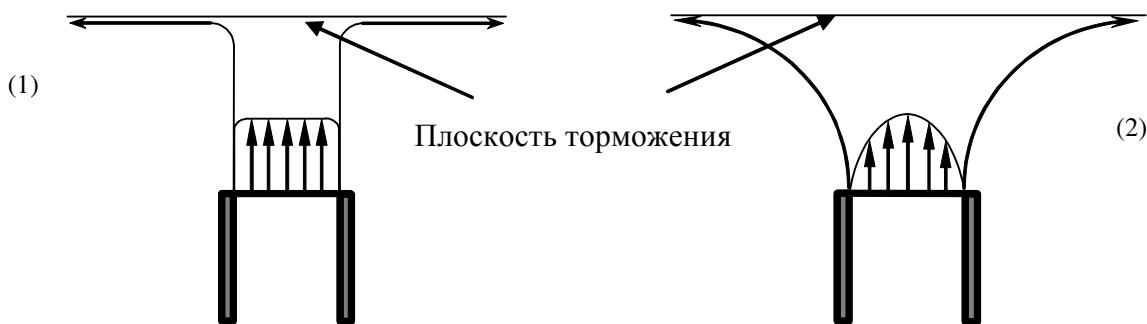


Рисунок 16. Схематическое изображение двух типов течений газов на выходе из трубок: (1) – поршневое течение, (2) – потенциальное течение.

случае осевая скорость имеет пуазейлевское распределение по радиусу сопла и монотонно уменьшается в осевом направлении до нулевого значения на плоскости торможения. Оба указанных варианта задания граничных условий для распределения скорости газового потока, в общем, в чистом виде практически не реализуются. Челлах и соавт. провели "сопоставление полученных с помощью ЛДИС результатов измерений осевой скорости потока с результатами численного моделирования, полученных при задании различных типов течения потоков и показали, что действительные граничные условия не соответствуют ни поршневому, ни потенциальному типу течений, а являются их некой суперпозицией" [119].

Поэтому в данной работе численный расчет распределения температуры и концентраций веществ в пламени был выполнен для обоих типов течений газового потока. В случае поршневого типа течения потоков, значения параметров VOXI и VFUE были определены в виде

отношения объемных расходов окислительной и топливных смесей к площади выходного сечения сопел горелки, а параметры AOXI и AFUE были равны нулю.

В случае потенциального течения значения скорости потоков окислительной и топливной смесей на выходе из сопел горелки были в два раза выше, чем средние по сечению, как это было ранее сделано, например, в работе [123]. Такой подход в работе [123] позволил добиться удовлетворительного согласия между измеренным и рассчитанным профилями концентрации гидроксильного радикала в пламени путем двукратного увеличения скорости потоков по сравнению со средними по сечению трубок горелки. Авторы этой работы в обоснование использованного подхода указали, что линейная скорость газового потока на оси сопла в 2 раза выше, чем усредненная по сечению сопла линейная скорость в случае ее пуазейлевского профиля. Для потенциального типа течения в работе [120] предложено выражение для расчета градиента осевой скорости (со стороны потока окислительной смеси), зависящего от места расположения плоскости торможения потоков, по «универсальным» параметрам:

$$a = \frac{2V_{ox}}{L} \left(1 + \frac{V_{fuel}^2}{V_{ox}^2} \frac{\rho_{fuel}}{\rho_{ox}} \right),$$

где V – средняя по сечению сопла скорость потока ($2V$ – скорость потока на оси горелки), ρ – плотность газа, L – расстояние между соплами. Индексы «*fuel*» и «*ox*» относятся к потокам топливной и окислительной смесей. Используя эту формулу и допущение о том, что градиент радиальной скорости в 2 раза ниже градиента аксиальной скорости (это следует из выражения 1.1), в данной работе были получены величины градиентов радиальной скорости потоков топливной (AFUE) и окислительной (AOXI) смесей.

2.8.4. Моделирование условий погасания пламени на противотоках

Фенделл впервые показал, что диапазон условий, "в которых возможно существование или погасание пламени на противотоках предварительно перемешанных смесей, может быть описан «S-образной кривой»" [241]. В дальнейшем Линан нашел, что эта кривая описывает "изменение максимальной температуры пламен от числа Дамкёлера (Da)" [242]. Число Дамкёлера связывает характерные времена пребывания газа в зоне горения и протекания химической реакции. Время пребывания обратно пропорционально градиенту скорости, поэтому «S-образную кривую» представляют как функцию максимальной температуры в пламени от градиента скорости (Рисунок

17). Форма «S-образной кривой» обусловлена изменением скорости окисления топлива, имеющей нелинейный характер зависимости от температуры. Условия существования пламени соответствуют участку «A» на кривой, показанной на Рисунке 17. Участок «C» соответствует режиму медленного окисления топлива (без пламени). Участок «B» – это промежуточный режим, который в действительности не реализуется. При росте градиента скорости состояния системы изменяется в соответствии с участком «A» на вышеуказанной кривой и максимальная температура пламени постепенно уменьшается.

В точке перегиба кривой происходит внезапный переход на нижнюю ее часть (на участок «C»), что соответствует погасанию пламени. На Рисунке 17 момент такого внезапного перехода отмечен пунктиром, и он наблюдается как экспериментально, так и в численных расчетах. Похожая зависимость наблюдается и в случае самовоспламенения горючей смеси. При уменьшении градиента скорости, двигаясь вдоль кривой по участку «C», наблюдается небольшой рост температуры, но далее, при подходе к точке перегиба на кривой, она начинает очень быстро увеличиваться. При достижении некоторого критического значения градиента скорости на участке между «B» и «C» происходит резкий подъем температуры и переход на верхний участок «A», минуя область «B».

Для расчета градиента скорости в момент погасания пламени на противотоках Нишиока предложил метод продолжения [243], который позволяет определить не только верхний участок «A» на S-образной кривой, отвечающий условиям существования пламени, но и участок «B», который невозможно реализовать в эксперименте. Такой подход позволяет более однозначно и точно вычислить точку перегиба на S-образной кривой, определяющую условия гашения пламени.

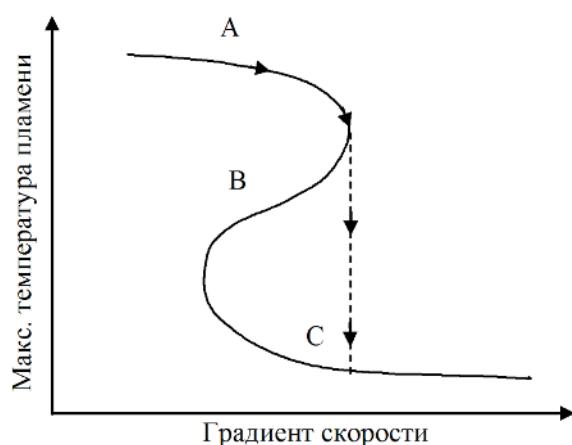


Рисунок 17. Диаграмма условий существования-погасания пламен предварительно перемешанных горючих смесей на противотоках.

Вместе с тем этот метод не может быть реализован для расчета условий гашения пламени с помощью программы OPPDIF (CHEMKIN). Поэтому в настоящей работе применялся прямой метод - последовательного увеличения скорости потоков газов до момента, когда рассчитанная в реакционной зоне температура либо будет близка к начальной, либо численное решение как таковое будет вообще отсутствовать. Для уменьшения времени моделирования, расчет каждого последующего решения, соответствующего увеличенной скорости газовых потоков, выполнялся на основе данных предыдущего расчета путем использования команды RSTR в управляющем файле. Моделирование выполнялось для условий поршневого течения, так как при приближении к условиям гашения пламени абсолютные величины скорости потоков довольно большие, что дает основания предполагать поршневой характер течения газовых потоков. Первичное решение находится для низких значения скоростей потоков, которые достоверно отвечают условиям существования пламени и которые определялись по результатам экспериментов. Для простоты при расчетах начальные значения скорости потоков, а также шаги их увеличения, были выбраны одинаковыми для обоих потоков газовых смесей, истекающих из сопел горелки.

Как показали данные моделирования, вычисленные значения скоростей потоков при гашении пламени зависят от ряда факторов, таких как шаг увеличения скорости потоков, параметры расчетной сетки GRAD и CURV. Для увеличения точности расчетов при приближении к условиям погасания пламени параметры адаптации расчетной сетки уменьшались до значений порядка 0.5, а шаг увеличения скоростей потоков уменьшался до 0.05 см/с. Так как в расчете зависимости максимальной температуры пламени от скорости потоков горючей смеси при приближении к условиям гашения пламени наклон кривой достаточно резко меняется, то это позволяет судить о приближении момента гашения пламени.

Как следует из приведенного выше описания процедуры расчетов, моделирование условий погасания достаточно трудоемкая задача из-за необходимости с малым шагом изменять вручную величины скоростей потоков горючей смеси во входном текстовом файле подпрограммы OPPDIF. Сотрудником лаборатории КПГ ИХКГ СО РАН Якимовым С.А. была создана на языке Perl и применена в данной работе специальная компьютерная программа, позволяющая автоматически вносить изменения во входной текстовый файл, запускать расчет и повторять эту итерацию до получения конечного результата.

2.8.5. Химико-кинетические механизмы окисления и горения соединений, используемые при моделировании параметров пламен

Химико-кинетические механизмы окисления и горения соединений, применяемые в данной работе для численного моделирования процессов горения различных топливных смесей, состоят, как правило, из нескольких подмеханизмов (Таблица 7). Ядром всех примененных механизмов является набор реакций окисления основных топливных компонентов горючих смесей, т.е. химико-кинетические механизмы горения водорода и углеводородов. Другая часть механизмов представляет набор реакций превращения ингибиторов, например ФОС, в качестве которого использован разработанный в Ливерморской национальной лаборатории (США) Вестбруком и соавт. детальный кинетический механизм превращения различных фосфорсодержащих веществ и их продуктов [89, 84]. Этот механизм включает 210 элементарных реакций и 41 соединений, содержащих химические элементы Р, Н, О, С, N.

Для описания процессов окисления топлива использовались три различных механизма: Куррана [244], Коннова [245] и GRI 3.0 [228].

Механизм Куррана содержит 469 реакций окисления водорода и углеводородов до C_3H_8 и включает в себя 77 соединений, содержащих атомы Н, С, О.

Механизм Коннова содержит 1207 реакций окисления водорода и углеводородов до C_6 и включает в себя 127 соединений, содержащих атомы Н, О, С, N. В этом механизме включены реакций, описывающие химию превращения легких азотсодержащих соединений.

Таблица 7. Химико-кинетические механизмы окисления и горения соединений, применяемые для численного моделирования процессов горения топливных смесей в данной работе

№	Механизмы окисления водорода и углеводородов			Механизм превращения ФОС		
	обозначение	характеристика	Ссылки	обозначение	характеристика	Ссылки
1	Куррана	77 соединений (Н, О, С) 469 реакций (до C_3H_8)	[244]	Вестбрука и соавт.	41 соединение (Р и Н,О,С,N) 210 реакций	[89, 84]
2	Коннова	127 соединений (Н, О, С, N) 1207 реакций (до C_6H_6)	[245]			
3	GRI 3.0	53 соединения (Н, О, С, N) 325 реакций (до C_2H_6)	[228]			

2.9. Измерение скорости распространения пламени методом горелки Маха-Хебра

Одним из достаточно распространенных методов определения скорости распространения пламен предварительно перемешанных горючих смесей является метод горелки Маха-Хебра [246]. Этот метод был использован в данной работе для измерения нормальной скорости распространения пропано-воздушных пламен с добавками ФОС. На Рисунке 18 приведена схема экспериментальной установки с горелкой Маха-Хебра, включая систему подачи в горючую смесь паров жидкых ФОС. Исследования проводились совместно с Кartoшовой И.В. [249].

Основу горелки составляет трубка с коническим сужением на конце. Коническое сужение необходимо для получения равномерного распределения скорости потока газа по сечению сопла на его выходе, что обеспечивает правильный конический фронт пламени. Диаметр трубы - 2 см, длина - 27 см, диаметр сечения среза сопла - 1 см. Скорость распространения пламени рассчитывается по формуле: $S_L = Q/S_c$ из экспериментальных данных по объемному расходу горючей смеси Q и площади поверхности конуса пламени S_c .

Состав горючей смеси, состоящей из горючего газа и сухого воздуха, задавался с помощью многоканального регулятора массового расхода газов. Объемный расход горючей смеси составлял 50 и 55 см³/с. Температура горелки поддерживалась при 95⁰С подачей в ее рубашку воды из термостата.

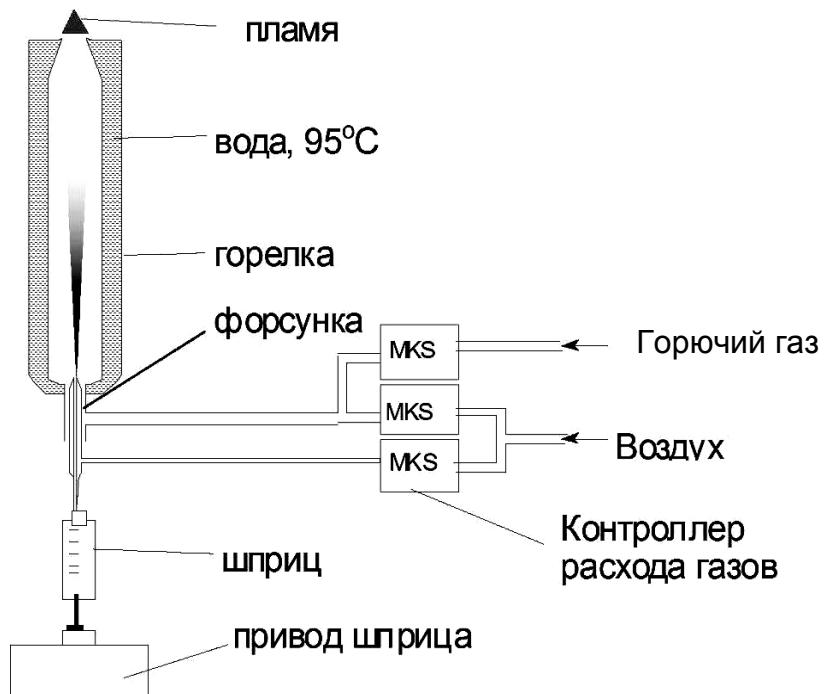


Рисунок 18. Схема горелки Маха-Хебра и системы подачи жидких ингибиторов в горючую смесь.

Введение добавок ФОС в горючую смесь осуществлялось с помощью пневматической форсунки (Рисунок 10). Жидкие ФОС подавалась в нее шприцом с прецизионным электрическим приводом, что позволяло задавать концентрацию паров добавки в горючей смеси в широком диапазоне величин. Часть от общего потока окислителя ($15\pm1 \text{ см}^3/\text{с}$) поступала в форсунку, что при давлении газа на входе в форсунку 0.4 МПа было достаточно для образования мелкодисперсного аэрозоля ФОС. Форсунка аналогичной конструкции применялась в работе [221]. Образующийся с помощью данной форсунки аэрозоль был охарактеризован с помощью пятикаскадного импактора и 30% и 80% растворов глицерина в воде, вязкость которых соответствовала вязкости чистого ТМФ и $(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$ соответственно [221]. Измерения показали, что среднемассовый диаметр аэрозольных частиц составляет от 10 до 20 мкм. При таком диаметре частиц аэрозоля ФОС в горелке происходит их полное испарение и перемешивание с компонентами горючей смеси.

Точность определения нормальной скорости распространения пламени данным методом составляет $\pm 5\%$ для стехиометрических горючих смесей и $\pm 15\text{-}20\%$ для бедных и богатых горючих смесей. К достоинствам этого метода стоит отнести его простоту и доступность, что важно для проведения предварительных и оценочных экспериментов, однако недостатком этой методики является невысокая точность в сравнении с другими.

2.10. Стабилизация пламени на плоской горелке и определение скорости его свободного распространения методом баланса потока тепла на поверхности горелки

Одним из методов "измерения нормальной скорости распространения пламени, получившим широкое распространение в последние десятилетия и являющимся наиболее точным, является метод баланса потока тепла на поверхности горелки (Heat Flux Method)" [247, 248].

Схема установки с плоской горелкой, системой подачи добавки жидких ФОС для измерения нормальной скорости распространения пламени методом баланса потока тепла показан на Рисунке 19. Установка была разработана совместно с Картошовой (Рыбицкой) И.В. [249]. Горелка состоит из трубы, на верхней части которой установлен перфорированный диск из латуни. Длина трубы составляет 35 см, диаметр и толщина диска - 24 и 3 мм соответственно. В диске просверлены отверстия диаметром 0.5 мм на расстоянии 0.7 мм друг от друга. Температура диска горелки составляет 60°C и 95°C в случае измерения скорости горения углеводородных и водородных пламен соответственно и поддерживается с помощью водяного термостата. Для предотвращения конденсации паров ТМФ в горелке, ее корпус нагревается терmostатом до 35°C . Горючая смесь через корпус горелки также нагревается до этой температуры. Соотношение компонентов горючей смеси и ее объемный расход задавались с

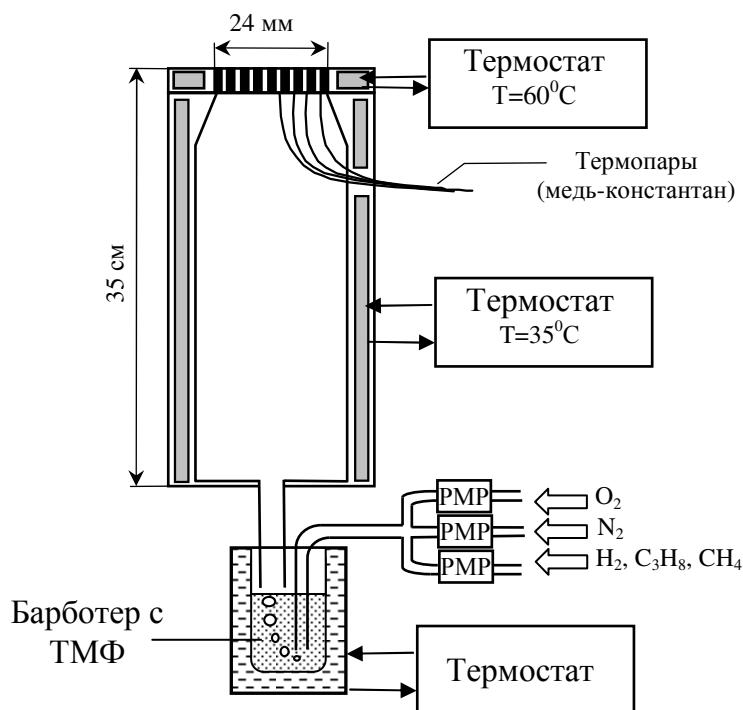


Рисунок 19. Схема установки с плоской горелкой для измерения скорости горения методом баланса потока тепла.

помощью многоканальных прецизионных регуляторов массового расхода газов. Для измерения распределения температуры по радиусу диска горелки, в нем установлены 6 медно-константановых термопар. Термопары были равномерно распределены по площади диска и располагались на расстояниях 0, 2.4, 4.5, 7, 10 и 11.5 мм от оси горелки.

Ввод добавки ТМФ в поток горючей смеси осуществлялся при помощи барботера. В качестве барботера использован стеклянный цилиндрический сосуд, наполненный короткими отрезками стеклянных капилляров для увеличения удельной поверхности испарения жидкости. Концентрация паров ТМФ в потоке горючей смеси задавалась установкой необходимого значения температуры барботера с жидким ФОС с помощью термостата, в который он помещался, и составляла 22, 24.5 и 28.5 ± 0.2 °С для концентрации паров ТМФ 0.03, 0.04 и 0.06 % соответственно. Для проверки заданных концентраций ФОС барботер взвешивали через измеренный интервал времени, в течение которого барботер продували установленным потоком горючей смеси. Погрешность установки величины концентрации добавки ФОС в горючей смеси составляла около 0.005 об. % и определялась точностью поддержания температуры барботера.

Принцип метода измерения нормальной скорости горения пламен методом "баланса потока тепла на поверхности горелки" состоит в компенсации теплопотерь, необходимых для стабилизации пламени на плоской горелке путем подогрева свежей горючей смеси, подаваемой в горелку" [247]. На Рисунке 20 схематично показан пористый диск горелки, имеющий радиус r_0 и толщину h . При прохождении через горелку горючая смесь нагревается от ее начальной температуры T_0 до температуры, близкой к температуре краев диска горелки T_b . Необходимым и важным условием является $T_0 < T_b$ [247]. Благодаря этому обеспечивается стабилизация пламени на горелке как при скорости потока горючей смеси, меньшей скорости распространения пламени (в этих условиях стабилизация пламени происходит за счет

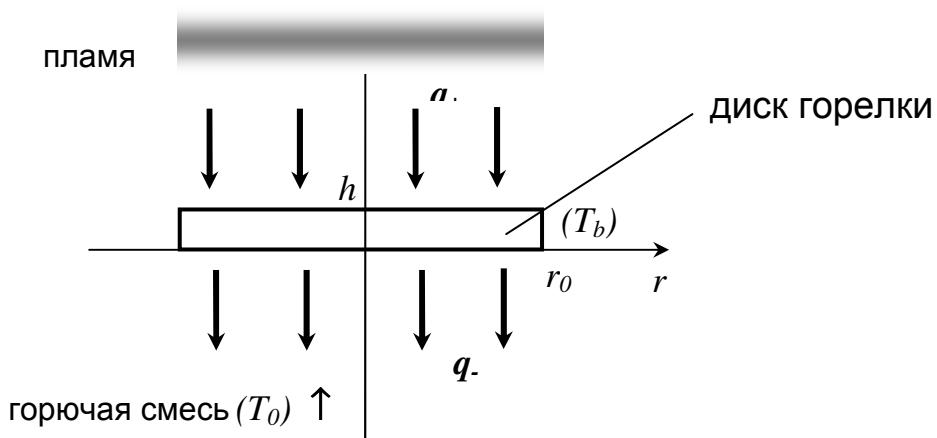


Рисунок 20. Схема потоков тепла на поверхности диска горелки [248].

теплопотерь в горелку), так и при скорости потока, превышающем скорость распространения пламени. В последнем случае благодаря градиенту температуры вдоль диска горелки, поток горючей смеси вблизи края горелки прогревается до более высокой температуры, чем в ее центре, так как в этом месте диск горелки сильнее охлаждается проходящей через него горючей смесью с более низкой температурой. Поэтому "локальная скорость горения пламени на периферии горелки немного выше, чем в ее центре, в результате чего обеспечивается стабилизация пламени" [247].

На Рисунке 20 приведена схема тепловых потоков на поверхности диска горелки, где q_+ - тепловой поток из пламени в горелку на верхней ее границе; q_- - тепловой поток в горючую смесь из горелки на нижней ее границе; $q = q_+ - q_-$ - полный тепловой поток из пламени в горелку.

При "скорости потока горючей смеси превышающей скорость свободного распространения пламени полный тепловой поток из пламени в горелку $q < 0$, поэтому температура в центре диска горелки меньше, чем на его краях" [247]. При "скорости потока горючей смеси ниже скорости свободного распространения пламени суммарный тепловой поток из пламени в горелку имеет положительную величину ($q > 0$)" [247]. В этом случае "температура центра диска горелки выше, чем у ее краев. В случае, когда радиальное распределение температуры на поверхности диска горелки равномерное, суммарный тепловой поток тепловой поток из пламени в горелку отсутствует ($q = 0$). Эти условия в точности соответствуют равенству скорости свободного распространения пламени и скорости потока горючей смеси, пламя находится в условиях, близких к адиабатическим" [247]. Кроме того, в данной постановке "скорость распространения и адиабатическая температура пламени зависят только от начального состава и температуры горючей смеси ($T_0=35^0\text{C}$), в то время как температура диска горелки никак не влияет на эти параметры" [247]. Де Гой и соавт. показали, что "в адиабатических условиях распределение температуры в стабилизированном на плоской горелке и свободно распространяющемся пламени полностью совпадают в зоне пламени и отличаются только внутри диска горелки" [247]. Поскольку горелка имеет относительно низкую температуру ($\sim 400\text{K}$), то внутри нее химические реакции не протекают, что позволяет изучать пламена в условиях, характерных для их свободного распространения.

В работе Босчарт и Де Гой предложена формула для распределения температуры на поверхности горелки $T_p(r)$ от радиуса в виде полинома второй степени:

$$T_p(r) = T_c \left(1 - \frac{1}{4} \alpha^2 r^2\right) \quad (2.28)$$

где T_c - температура в центре диска горелки, $\frac{1}{4} \alpha^2$ - параболический коэффициент" [250].

Типичные зависимости температуры на поверхности горелки от радиального положения и их аппроксимации по формуле (2.28) при разных величинах скоростей потока горючей смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ ($\phi=1.0$) представлены на Рисунке 21. Приведенный рисунок показывает, что распределение температуры на поверхности горелки может быть хорошо описано с помощью формулы (2.28). Тем не менее, из-за того что точное вертикальное положение спаев термопар внутри диска горелки может отличаться, каждая термопара дает некоторые систематические отклонения, составляющие 0.5-1.5 К.

Зависимость величины параболического коэффициента α^2 от скорости потока топливной смеси позволяет достаточно точно определить величину скорости распространения пламени путем нахождения точки пересечения этой зависимости с осью абсцисс. Как видно из приведенных на Рисунке 22 данных, скорость распространения пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ ($\phi=1.0$, $T_0=35^\circ\text{C}$, $p=1$ атм.) составляет $S_L = 37.5$ см/с, что хорошо совпадает с данными из литературы.

Точность измерения скорости горения с помощью метода баланса потока тепла определяется точностью измерения параболического коэффициента α^2 и скорости потока горючей смеси. Например, для пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ ($\phi=1.0$, $P=1$ атм) данный метод дает точность скорости распространения пламени не хуже 1.5 % [250].

Погрешность измерения скорости распространения пламени из-за ошибки измерения

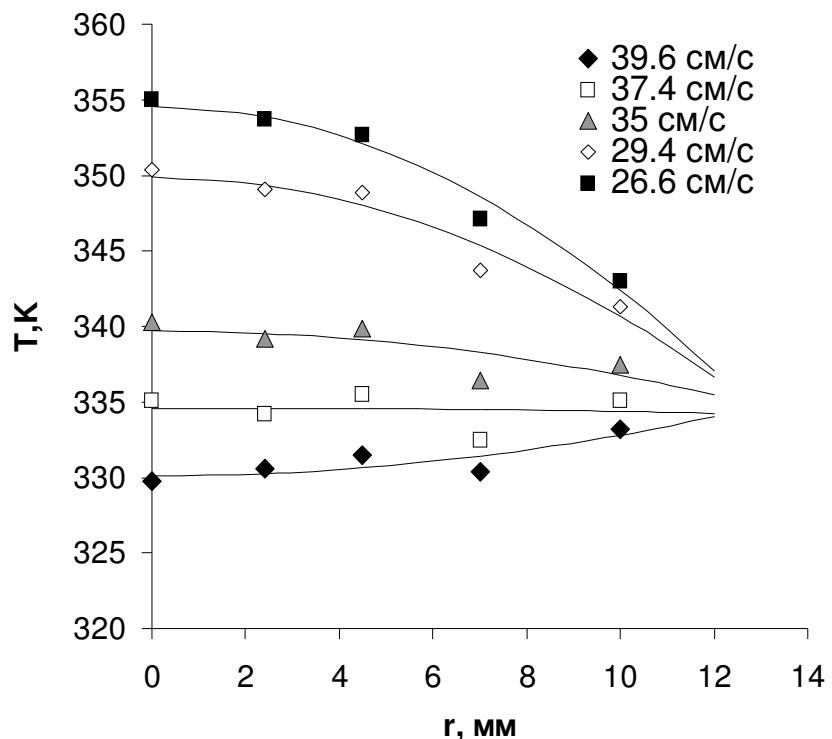


Рисунок 21. Распределение температуры на поверхности горелки при различных величинах скорости потока горючей смеси в пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ ($\phi=1.0$, $T_0=35^\circ\text{C}$, $p=1$ атм.).

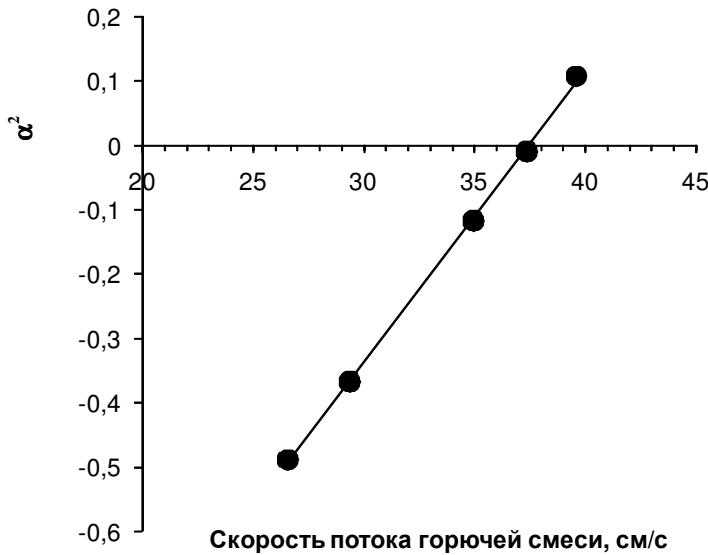


Рисунок 22. Зависимость величины параболического коэффициента α^2 от скорости потока топливной смеси для пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ ($\phi=1.0$, $T_0=35^\circ\text{C}$, $p=1$ атм.).

температуры горелки термопарами была определена в работе [250]:

$$\sigma_{S_L} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{2\sigma_t}{r_b^2},$$

где $\beta = \frac{d\alpha^2}{dS_L} \Big|_{\alpha^2=0}$, σ_t - разброс термопарных измерений, r_b - положение наиболее

удаленной от центра горелки термопары.

При $\sigma_t = 1.5$ К, $r_b = 10$ мм, $\beta = 0.0454 \frac{\text{K}}{\frac{\text{mm}^2}{\text{с}}}$ погрешность измерения скорости пламени

составляет $\sigma_{S_L} = 0.44$ см/с для стехиометрической метано-воздушной смеси. В бедном ($\phi=0.8$) и богатом ($\phi=1.5$) метано-воздушных пламенах погрешность измерения составляет $\sigma_{S_L} = 1.2$ см/с.

Объемный расход потоков горючего и воздуха измерялся с помощью газового счетчика барабанного типа (Ritter TG 05), от точности которого зависит ошибка измерения скорости распространения исследуемых пламен. Этот счетчик позволяет измерять объем газа с точностью $\frac{\Delta V}{V} = 0.2\%$. При этом время измерения расхода газов составляло 1.5-2 минуты,

определенное с точностью $\frac{\Delta t}{t} \sim 0.1\%$. Таким образом, относительная погрешность измерения

объемного расхода составляет $\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta t}{t} = 0.3\%$, при $Q_{\max}=100$ мл/с и $\Delta Q=0.3$ мл/с.

Скорость потока горючей смеси на горелке: $U = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3}{S_b}$, где Q_1 , Q_2 и Q_3 -

объемный расход O_2 , N_2 и CH_4 (или C_3H_8 , H_2) соответственно, S_b - площадь поверхности горелки, составляющая для данного экземпляра установки 4.52 см^2 . Ошибка определения скорости потока горючей смеси составляет:

$$\Delta S_L = \frac{3\Delta Q}{U} = 0.2 \text{ см/с}$$

Таким образом, величина ошибки измерения скорости распространения пламени $CH_4/\text{воздух}$ ($\varphi=1.0$) при величине $S_L = 37.50 \text{ см/с}$ составляет $\pm 0.64 \text{ см/с}$ или $\sim 2 \%$.

Точность задания коэффициента избытка горючего (φ) в горючей смеси также определяется ошибкой измерения объемного расхода газов с помощью барабанного счетчика:

$$\varphi = \frac{Q_3}{0.209 \cdot (Q_1 + Q_2)} \cdot 2$$

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi} = \frac{\Delta Q}{Q_3} + \frac{2\Delta Q}{Q_1 + Q_2}$$

В условиях нашего эксперимента при $\varphi=1$ величина $\Delta\varphi$ составляет около 0.018, объемный расход CH_4 (Q_3) примерно в 5 раз меньше объемного расхода воздуха (Q_1 и Q_2), потому основной вклад в ошибку определения φ вносит точность измерения Q_3 , и следовательно, относительная ошибка $\frac{\Delta\varphi}{\varphi}$ для бедных горючих смесей больше чем для богатых.

2.11. Обоснование метода МПМС для исследования структуры пламен, находящихся в близких к адиабатическим условиям

2.11.1. Тепловые возмущения пламени пробоотборником

С целью обоснования метода зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для измерения структуры пламен в близких к адиабатическим условиям, были измерены профили температуры в пламени бедной ($\phi=0.8$) пропано-воздушной смеси в присутствии кварцевого пробоотборника. Скорость потока горючей смеси, обеспечивающую близкие к адиабатическим условия, были подобраны методом баланса потока тепла на поверхности плоской горелки, описанным в разделе 2.10. Кварцевый пробоотборник размещался на различных фиксированных расстояниях от поверхности горелки, для которых путем передвижения микротермопары между поверхностью горелки и кончиком пробоотборника проводились измерения профилей температуры. Измерения профилей температуры проводились для двух типов пробоотборников - «звукового» зонда и микрозонда, параметры которых приведены в разделах 2.5.1 и 2.5.2 соответственно. Исследования проводились совместно с Картошовой И.В. [249].

На Рисунке 23 (а) приведены профили температуры в пламени в присутствии «звукового» пробоотборника, расположенного на расстояниях 0.5, 1, 1.6 и 2.5 мм от горелки. Из этого рисунка видно, что при расстоянии 0.5 мм между зондом и горелкой, профиль

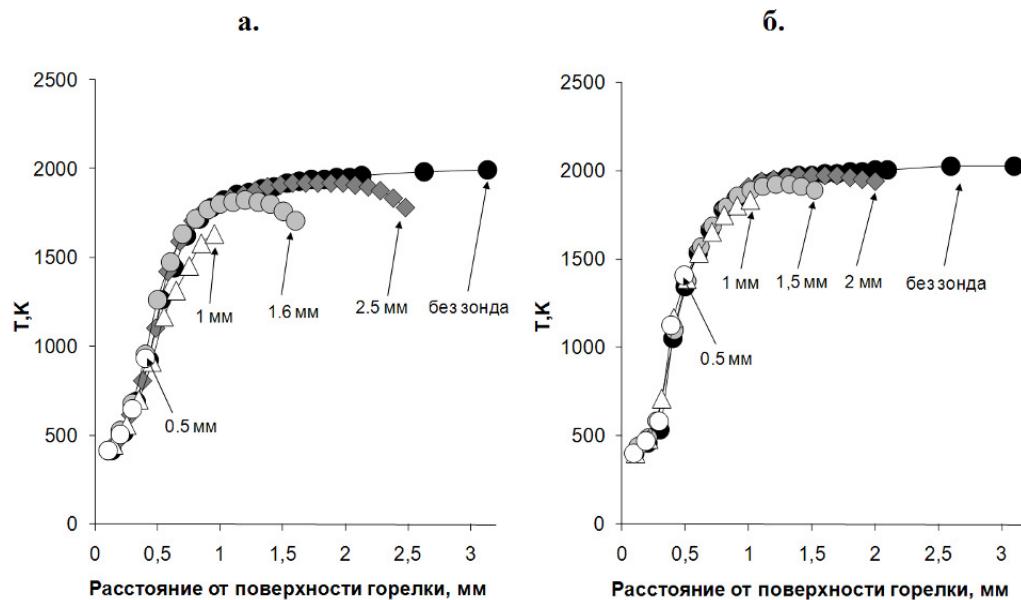


Рисунок 23. Профили температуры в бедном ($\phi=0.8$) пропано-воздушном пламени в присутствии «звукового» зонда (а) и микрозонда (б). Цифрами указано расстояние поверхности горелки до кончика пробоотборника.

температуры не отличается от профиля в невозмущенном пламени, т.е. в отсутствии зонда

При увеличении расстояния между горелкой и зондом до 1, 1.6 и 2.5 мм, температура непосредственно вблизи у его кончика уменьшается относительно температуры в невозмущенном пламени, максимальное уменьшение составляет 130-160 К. Таким образом, возмущения тепловой структуры пламени «звуковым» зондом становятся существенными на расстоянии более ~ 0.5 мм от поверхности горелки.

На Рисунке 24 (а) показаны профили температуры, измеренные в невозмущенном (в отсутствие пробоотборника) бедном пропано-воздушном пламени ($\phi=0.75$), а также в присутствии пробоотборника в случае расстояния 0.3 мм от спая термопары до кончика «звукового» зонда. На этом же рисунке также приведены данные численных расчетов скорости свободного распространения пламени по механизмам Куррана [244] и Коннова [245]. Из-за особенностей конструкции микротермопары подвести ее на расстояние менее 0.4 мм к поверхности горелки было достаточно трудно, поэтому измерения профилей температуры были выполнены на расстояниях более 0.5 мм от поверхности горелки до спая термопары. Для этих условий экспериментов рассчитанная по механизму [244] скорость распространения пламени составляет 27.9 см/с, что удовлетворительно совпадает с измеренной с помощью метода баланса потока тепла величиной, равной 28.5 см/с.

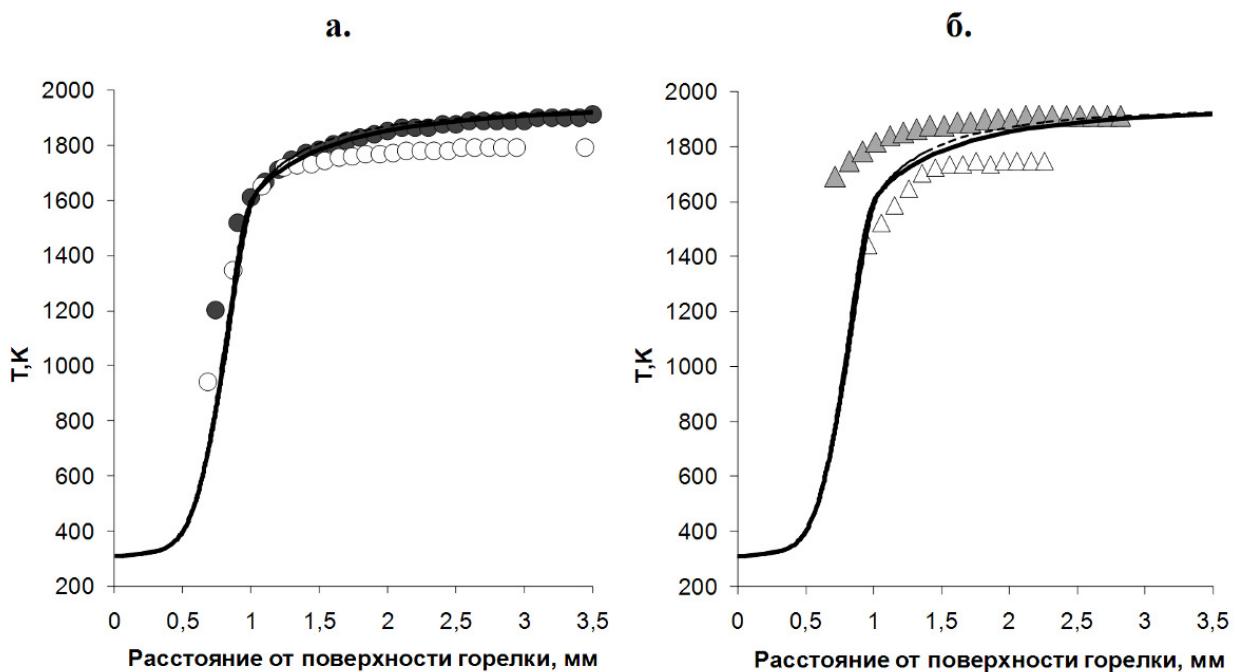


Рисунок 24. Профили температуры в пламени бедной ($\phi=0.75$) пропановоздушной смеси при скорости ее потока 28.5 см/с (а) и 26 см/с (б). Сплошные и пунктирные линии – расчет с помощью механизмов Коннова [245] и Куррана [244] соответственно; темные символы – измерения в пламени в отсутствии пробоотборника; светлые символы – измерения в присутствии пробоотборника термопарой на расстоянии 0.3 мм от кончика пробоотборника.

Расчет по механизму Куррана [244] дает несколько меньшую величину скорости горения, составляющую 25.9 см/с. Такое сопоставление показывает, что пламя действительно находится в близких к адиабатическим условиям. В присутствии пробоотборника температура в конечной зоне пламени понижается на ~110 К. При этом значительного смещения положения зоны с максимальным градиентом температуры, измеренного в присутствии пробоотборника, относительно данных измерений без пробоотборника, не наблюдается.

На Рисунке 24 (б) приведены профили температуры, измеренные в том же пламени в случае, когда скорость потока горючей смеси составляла 26 см/с, что меньше скорости свободного распространения пламени на 9%. В таких условиях пламя расположено ближе к поверхности горелки и существует значительный поток тепла в ее поверхность из зоны основных реакций. В этих условиях присутствие пробоотборника не только приводит к уменьшению конечной температуры пламени на ~160 К, но и вызывает сдвиг профиля температуры относительно измерений в невозмущенном пламени на ~ 0.5-0.6 мм. Таким образом, в данном случае присутствие пробоотборника в пламени вызывает уширение зоны горения, что можно интерпретировать как замедление процессов горения в результате отвода тепла из реакционной зоны.

Схожие результаты были получены при исследовании влияния «звукового» зонда на профиль температуры в пламени бедной ($\phi=0.8$) смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ [251]. В этих условиях скорость потока горючей смеси была в 2 раза ниже скорости горения и составляла 12.5 см/с. Как показали результаты измерения с помощью расположенной на расстоянии 0.13 мм от кончика зонда термопары, введение пробоотборника в пламя приводит к смещению профиля температуры на 0.5 мм к поверхности горелки и снижению конечной температуры пламени на 180 К.

Поэтому при моделировании структуры пламени для учета вносимых пробоотборником тепловых возмущений в [252] было предложено использовать профиль температуры, измеренный в присутствии пробоотборника и определенном расстоянии между зондом и спаем термопары.

2.11.2. Возмущения химической структуры пламени

Пробоотборный зонд является не только стоком тепла, но также и вещества [223, 253]. Поэтому его присутствие в пламени вызывает тепловые (охлаждение или нагрев пламени) и "гидродинамические (увеличение скорости потока газа вблизи пробоотборного отверстия) возмущения пламени" [223, 253]. Гидродинамические возмущения приводят к сдвигу "линий равных концентраций веществ, в этом случае состав пробы газа соответствует точке в невозмущенном пламени, сдвинутой на некоторую величину Z_0 (так называемый «сдвиг») от отверстия пробоотборника ближе к поверхности горелки" [223, 253].

С помощью кварцевого микрозонда и «звукового» зонда с последующим массспектроскопическим анализом состава газа была измерена химическая структура пламени бедной ($\phi=0.75$) пропано-воздушной смеси. Результаты измерений профилей концентрации реагентов (O_2 и C_3H_8), продуктов горения (CO_2 и H_2O) а также радикала OH показаны на Рисунке 25 (а, б) и Рисунке 26. Также на этих рисунках приведены результаты моделирования профилей концентраций вышеперечисленных соединений с помощью механизма Коннова [245].

Для учета эффекта снижения температуры при введении в пламя «звукового» зонда были рассчитаны концентрационные профили соединений с использованием измеренного под кончиком пробоотборника профиля температуры. Как видно из представленных на Рисунке 25 профилей концентраций стабильных соединений, расчет структуры пламени по профилю температуры, рассчитанному в свободно распространяющемся пламени, а также по измеренному под кончиком пробоотборника, дает практически не отличающиеся друг от друга результаты. Учет уменьшения температуры пламени в зоне конечных продуктов горения из-за присутствия пробоотборника дает уменьшение пиковой концентрации радикала OH на 5%.

Как можно видеть на Рисунке 25, профили концентраций стабильных соединений, измеренные с помощью микрозонда, находятся в хорошем согласии с результатами численных расчетов. Так как микрозонд вносит небольшие возмущения в температурное распределение в пламени, то можно предположить, что он также слабо влияет на распределение концентраций стабильных соединений. Изменение профилей концентраций соединений более заметно для «звукового» зонда, чем в случае использования микрозонда - измеренные профили оказываются сдвинуты вниз по потоку относительно результатов расчета для всех компонентов пламени. Это влияние «звукового» зонда хорошо видно на профиле концентрации OH , который имеет максимумы на расстоянии 1.7 и 1.3-1.4 мм в экспериментах и в расчетах соответственно, т.е. сдвиг этих профилей составляет 0.4-0.3 мм.

Для учета гидродинамических возмущений (расчета «сдвига» Z_0), вносимых пробоотборником, Коробейниковым и соавт. была предложена полуэмпирическая формула:

$$Z_0 = 0.37 d_0 \sqrt{\alpha_0}, \quad (2.29)$$

где " $\alpha_0 = \frac{4Q_0}{\pi d_0^2} \cdot \frac{1}{U}$ - коэффициент отбора пробы, равный отношению скорости газового

потока в отверстии зонда, к скорости набегающего на него газового потока, d_0 - диаметр отверстия пробоотборника, Q_0 - расход газа через отверстие пробоотборника, U - скорость набегающего на пробоотборник газового потока" [223].

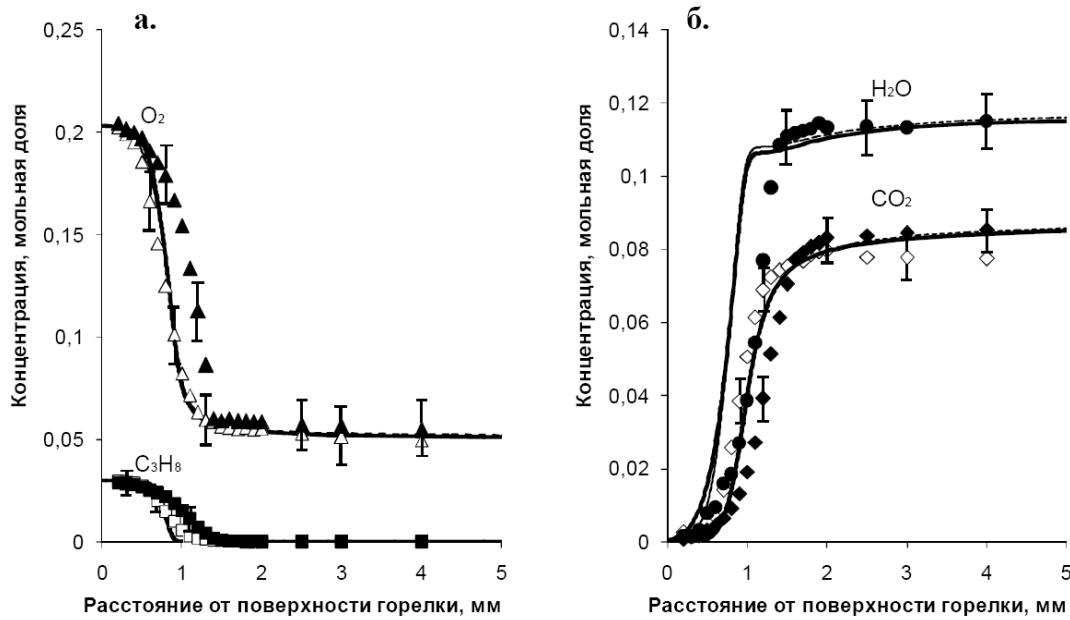


Рисунок 25. Профили концентрации реагентов O_2 и C_3H_8 (а) и продуктов горения CO_2 и H_2O (б) в пламени бедной ($\phi=0.75$) пропановоздушной смеси. Темные символы - измерение с помощью «звукового» пробоотборника; светлые символы - измерение с помощью микрозонда; сплошные линии – моделирование свободно распространяющегося пламени; пунктирные линии – расчет по измеренному под кончиком пробоотборника профилю температуры.

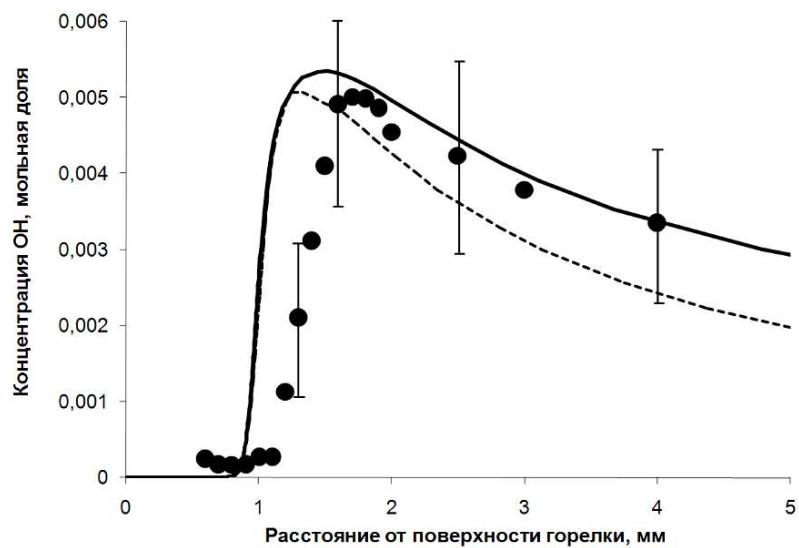


Рисунок 26. Профиль концентрации OH в пламени бедной ($\phi=0.75$) пропановоздушной смеси. Символы – измерение с помощью «звукового» пробоотборника; сплошные линии – моделирование свободно распространяющегося пламени; пунктирные линии – расчет по измеренному под кончиком пробоотборника профилю температуры.

Альтернативный метод учета влияния пробоотборника на аэродинамику диагностируемого пламени был предложен Кнутом [254]. В этом методе определяются параметры течения около конического пробоотборника с отверстием на его вершине для отбора газа путем решения задачи о "точечном" стоке для несжимаемой жидкости. В полученном решении учитывался эффект сжимаемости среды с помощью соответствующих поправок. Изменение концентраций в найденном газодинамическом поле рассматривалось как диффузионный процесс. Путем сопоставления полей концентраций в пламени с пробоотборником и без него Кнут и соавт. предложили формулу для вычисления «сдвига» (δ):

$$\frac{\delta}{d_0} = 0.19 \sqrt{Re \cdot Sc} = 0.19 \sqrt{\frac{U_0 \cdot d_0}{D_{km}}} \quad (2.30)$$

где " Re - число Рейнольдса, соответствующее параметрам газа в плоскости отверстия пробоотборника и его диаметру d_0 , D_{km} - коэффициент диффузии, Sc - число Шмидта, U_0 – скорость отбора пробы" [254].

На Рисунке 27 (а-г) показаны безразмерные профили концентраций O_2 , C_3H_8 , CO_2 и H_2O , в виде $\frac{C_i^{кон} - C_i}{C_i^{кон} - C_i^0}$ где C_i^0 , и C_i начальная, конечная и текущая концентрации i-го соединения,

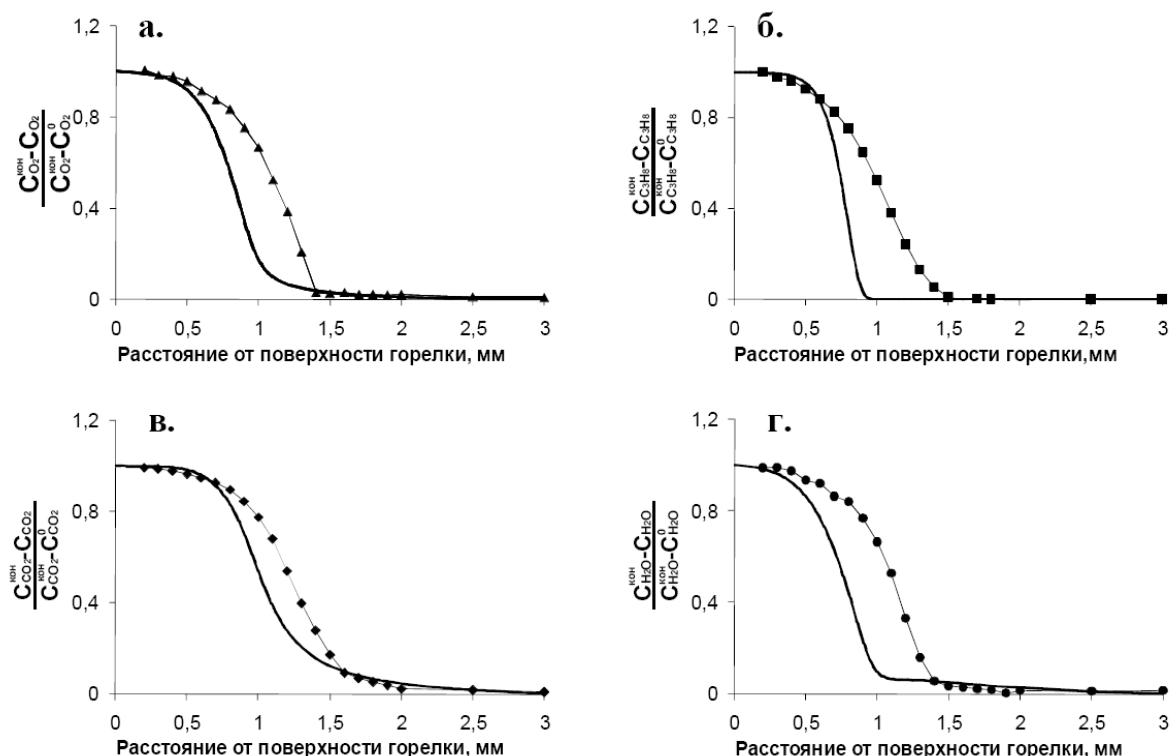


Рисунок 27. Относительные изменения концентраций O_2 (а), C_3H_8 (б), CO_2 (в) и H_2O (г) в безразмерном виде. Символы - измерение с помощью «звукового» зонда; линии – моделирование по измеренному под кончиком пробоотборника профилю температуры.

соответственно. Используя эти данные, были определены величины «сдвига» Z_0 между рассчитанными и измеренными профилями концентраций O_2 , C_3H_8 , CO_2 и H_2O на различных расстояниях от поверхности горелки (Рисунок 28). Здесь также представлены результаты расчета «сдвига» по формулам (2.29) и (2.30). Как можно видеть на этом рисунке, величина Z_0 зависит от конкретного вещества. Наименьшую величину «сдвига» концентраций имеет CO_2 , составляющую менее 0.2 мм. Из Рисунка 28 видно, что для всех веществ величина «сдвига» Z_0 возрастает с увеличением расстояния между пробоотборником и горелкой.

Схожий результаты был ранее получен для пламени $CH_4/O_2/Ar$ в работе [255], в которой было рассчитано течение газа вблизи отверстия "звукового" пробоотборника. В этой работе путем решения системы нестационарных уравнений Навье-Стокса [256] были рассчитаны поля концентраций основных компонентов (O_2 , CH_4 , CO_2 и H_2O) в пламени.

Как видно на Рисунке 28, рассчитанная по формуле (2.29) величина Z_0 в 2-3 раза выше рассчитанной по формуле Кнута (2.30) величины δ , однако качественно тенденция изменения Z_0 и δ идентична - эти величины обратно пропорциональны расстоянию от поверхности горелки. Как можно видеть из формулы (2.29), величина Z_0 обратно пропорциональна корню из скорости набегающего на пробоотборник газового потока. Ввиду роста температуры в пламени с увеличением расстояния от поверхности горелки скорость потока газа также увеличивается

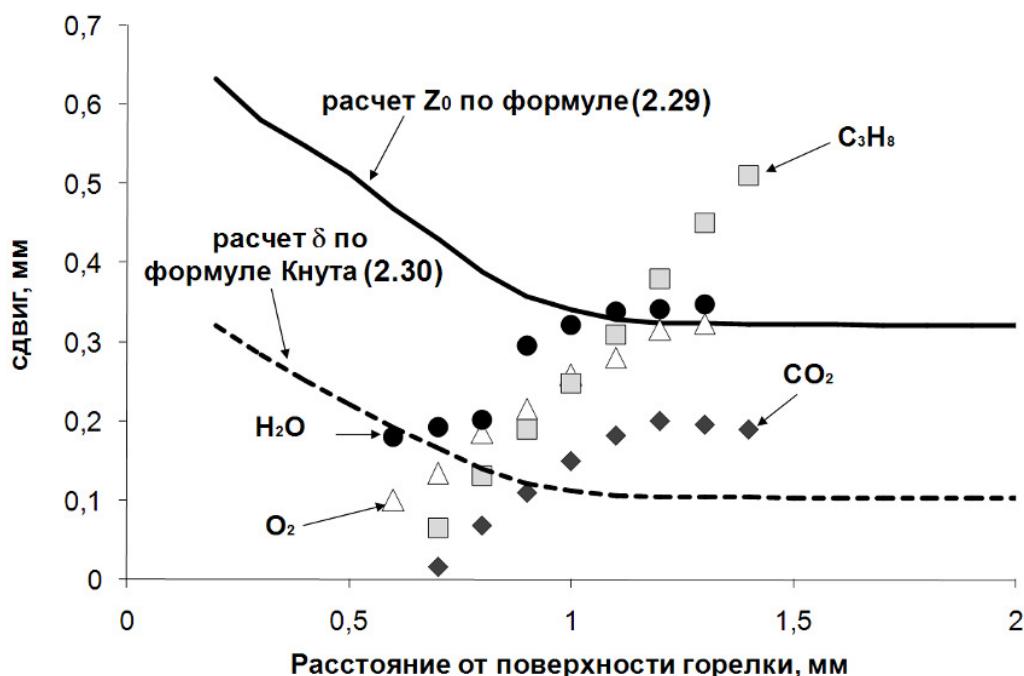


Рисунок 28. Зависимость величин "сдвига" Z_0 и δ от расстояния между пробоотборником и горелкой для концентрации соединений O_2 , C_3H_8 , CO_2 и H_2O в экспериментах (символы), а также рассчитанной по формулам (2.29) и (2.30).

пропорционально температуре. С другой стороны величина δ имеет обратную зависимость от корня из величины коэффициента диффузии. Коэффициент диффузии с ростом температуры увеличивается, поэтому величина сдвига с увеличением расстояния от поверхности горелки уменьшается. Таким образом, величина «сдвига», рассчитанного по формулам (2.29) и (2.30) вблизи поверхности горелки получается больше, чем вдали от нее.

На Рисунках 29 и 30 представлены измеренные профили концентрации с учетом их сдвига на рассчитанные величины Z_0 и δ . Как видно из представленных данных, расчет по формулам (2.29) и (2.30) позволяет согласовать результаты измерений с данными численных расчетов с удовлетворительной точностью. Величина «сдвига», рассчитанная по формуле (2.29) позволяют получить лучшее согласие эксперимента с расчетом, чем по формуле Кнута (2.30). Это можно видеть на Рисунке 30 - максимум на измеренном профиле концентрации ОН с учетом сдвига на величину Z_0 с хорошей точностью согласуется с результатами расчета по механизму Коннова [245].

Однако нужно обратить также внимание на то, что для измеренных профилей концентрации веществ учет величины «сдвига» уменьшает градиенты их концентраций у поверхности горелки, что вызывает некоторое рассогласование данных расчета с измерениями в этой зоне пламени. Тем не менее, предложенный метод оценки зондовых возмущений пламени,

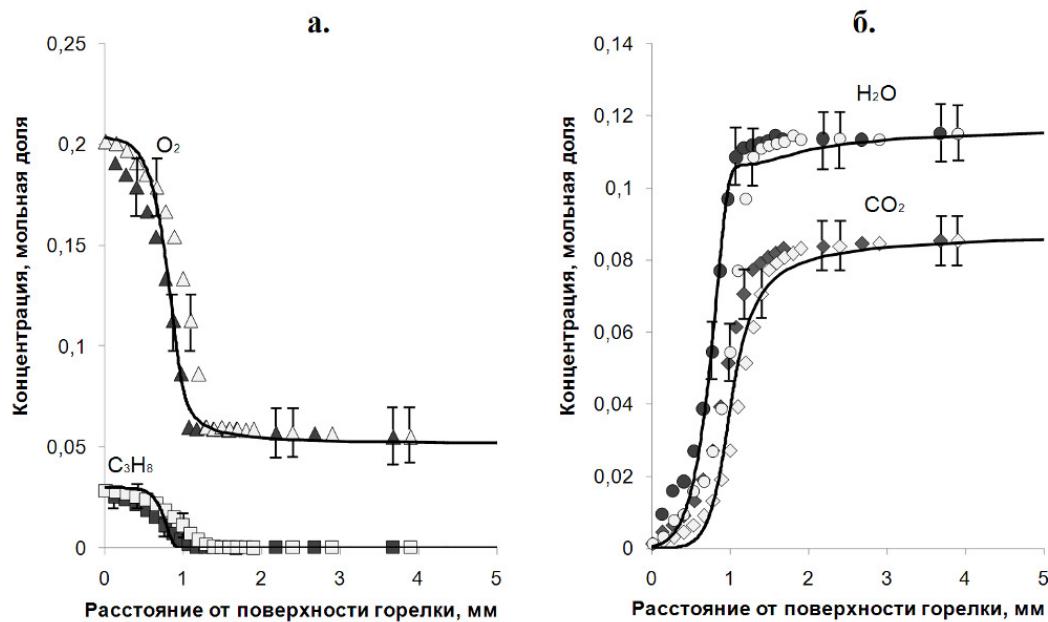


Рисунок 29. Профили концентрации реагентов C_3H_8 и O_2 (а) и продуктов горения H_2O и CO_2 (б) в пламени бедной ($\phi=0.75$) пропановоздушной смеси. Символы – экспериментальные результаты, измеренные с помощью «звукового» пробоотборника, с учетом рассчитанной величины сдвига (темные – по формуле (2.29), светлые – по формуле (2.30)). Линии – расчет по измеренному под кончиком пробоотборника температурному профилю.

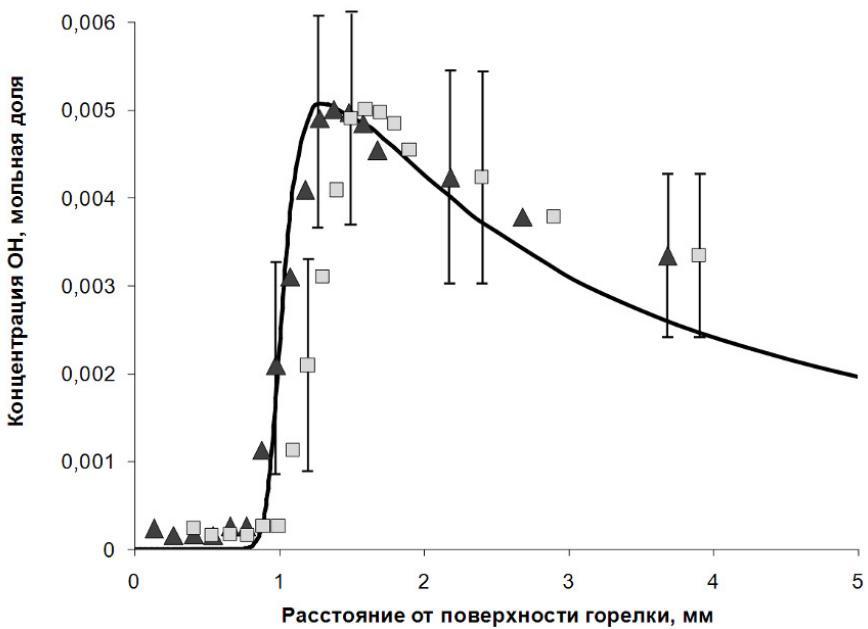


Рисунок 30. Профиль концентрации OH в пламени бедной ($\phi=0.75$) пропановоздушной смеси. Символы – измерения с помощью «звукового» пробоотборника, с учетом рассчитанной величины сдвига (тёмные – по формуле (2.29), светлые – по формуле (2.30)). Линии – расчет по измеренному под кончиком пробоотборника температурному профилю.

состоящий, во-первых, в учете теплового воздействия пробоотборника путем расчета структуры пламени по измеренному вблизи кончика зонда температурному профилю, и, во-вторых, в учете газодинамического воздействия пробоотборника с помощью смещения вверх по потоку (к поверхности горелки) на величину Z_0 измеренных профилей концентраций веществ, позволяет с удовлетворительной точностью производить сопоставление результатов численных расчетов с экспериментальными данными, что необходимо для тестирования химико-кинетических моделей горения топлив.

Следует сказать, что плоская горелка при стабилизации на ее поверхности пламени методом баланса потока тепла позволяет легко подобрать такие условия, в которых горение происходит в близких к адиабатическим условиям, что значительно облегчает анализ и сопоставление результатов измерения и моделирования химической и тепловой структуры пламени, так как эти условия наиболее соответствуют случаю свободного распространения пламени.

2.12. Измерение эффективности ингибиторов методом чашечной горелки

Эффективность гашения диффузионного пламени н-гептан/воздух и минимальные гасящие концентрации соединений определялись методом чашечной горелки. Горелка представляла собой уменьшенный вариант стандартной чашечной горелки с небольшими конструктивными изменениями (Рисунок 31).

В качестве топлива использовался н-гептан. Снизу в корпус горелки (трубу внешним диаметром 55 мм и высотой 650 мм, изготовленную из пирекса) подавалась смесь воздуха, паров (или аэрозоля) пламегасителей и CO₂. Нижняя часть трубы снабжена электрическим нагревателем для предотвращения конденсации малолетучих соединений внутри корпуса горелки. Расход воздуха составлял 10 л/мин (при нормальных условиях) в течение всего эксперимента. Жидкие соединения и растворы солей вводились в поток воздуха в виде аэрозоля с помощью пневматической форсунки (см Рисунок 10). Жидкость подавалась в форсунку с помощью поршневого насоса с прецизионным электрическим приводом, позволяющим варьировать ее объемный расход в широком диапазоне. Расход воздуха через форсунку составлял 1.0-0.95 л/мин, давление воздуха на входе в форсунку было около 0.6 МПа, что обеспечило образование

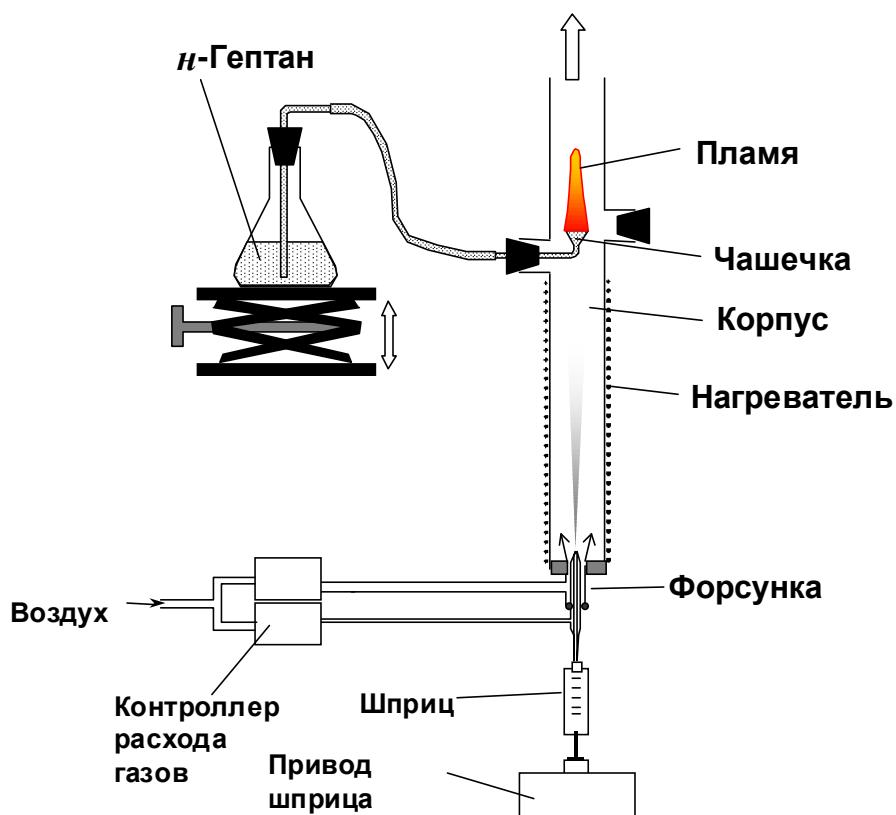


Рисунок 31. Схема чашечной горелки.

мелкодисперсного аэрозоля со среднемассовым диаметром частиц 10-20 мкм. Поток воздуха с введенным в него аэрозолем пламегасителей поступал в нижнюю часть корпуса, нагревался в ней и поднимался в верхнюю часть, где расположена чашечка. При этом происходило испарение летучих веществ и образование смеси их паров с воздухом и CO₂. Чашечка, в которую подавался гептан, также была изготовлена из пирекса и расширялась кверху с углом ≈30°. Диаметр ее верхнего среза 13 мм. Линейная скорость потока вблизи пламени 10 см/с. Уровень горючего в чашечке подбирался таким образом, чтобы высота пламени составляла 4-5 см через 2 мин после его зажигания. После этого в поток воздуха подавался пламегаситель в заданной концентрации. Затем в общий поток воздуха вводился плавно увеличивающийся поток CO₂ до достижения гашения пламени. Кроме собственно измерения МГК отдельного компонента по данной методике можно определить также зависимость гасящей концентрации CO₂ от концентрации пламегасителя, т.е. МГК смеси CO₂ с другим пламегасителем [257]. Используемая методика позволяет сравнить эффективность гашения пламени для различных соединений в широком диапазоне их концентраций, а также более точно определить МГК для этих пламегасителей.

Водные растворы исследуемых солей вводились в нагретый поток воздуха с помощью пневматической форсунки аналогично тому, как это делалось для ФОС и ФС. Среднемассовый диаметр частиц аэрозоля растворов солей составлял 10-20 мкм, после испарения воды он уменьшался до 2-5 мкм. Среднемассовый диаметр частиц аэрозоля, полученных с помощью данной форсунки, был определен с помощью пятикаскадного импактора [221]. Концентрация вещества вблизи места расположения чашечки определялась путем отбора потока воздух+аэрозоль через аэрозольный фильтр и определения массы осажденного на нем аэrozоля. При расчете МГК исследуемых соединений учитывалось влияние паров воды, содержащейся в растворе.

Основная часть экспериментов выполнялась при постоянной температуре потока воздуха 75 °C. В этих условиях наблюдалось полное испарение аэрозольных частиц жидких веществ. Для определения зависимости МГК от температуры проводилась серия измерений в диапазоне температур воздушного потока 25-85 °C. В этих экспериментах подача малолетучих соединений в поток воздуха осуществлялась с помощью генератора высокодисперсного аэrozоля оригинальной конструкции, который обеспечивал образование частиц субмикронного размера [258]. При необходимости поток воздуха подогревался с помощью нагревателя, расположенного на корпусе горелки. При пониженной температуре учитывались потери пламегасителя на внутренних стенках горелки. Для этого одновременно с подачей пламегасителя проводился отбор смеси воздуха с введенным пламегасителем из области вблизи чашечки. Отобранный проба пропускалась через аэрозольный фильтр и азотную ловушку. Сопоставление количества пламегасителя, введенного в поток воздуха и осажденного в азотной ловушке и на аэрозольном фильтре, позволило оценить его потери на стенках горелки и рассчитать действительную концентрацию в момент гашения.

2.13. Измерение эффективности ингибиторов методом "цилиндра"

Также эффективность пламегасящих композиций на основе ФОС была изучена с помощью метода «цилиндра», схема экспериментальной установки показана на Рисунке 32, методика эксперимента и ее подробное описание приведено в работе [11].

Эксперименты были проведены на двух вариантах установок, отличающихся объемом камер. Установка №1 имела испытательную камеру объемом 22.4 дм³ (диаметр камеры 0.25 м) и служила для предварительного измерения огнетушащей эффективности ингибиторов в ИХКГ СО РАН. Другая серия экспериментов была проведена на установке объемом 53 дм³ (диаметр камеры 0.38 м) во ВНИИПО (установка №2). Камера установки имеет цилиндрическую форму и изготовлена из стали. Установка имеет систему приготовления газовых смесей и вакуумную систему откачки. Требуемый состав газовой смеси формируется по парциальному давлению в испытательной камере, которая предварительно откачивается до давления 1-2 мм.рт.ст. ФОС и CH₃I вводятся в камеру через вакуумное уплотнение с помощью шприца. Дозировка ФОС и

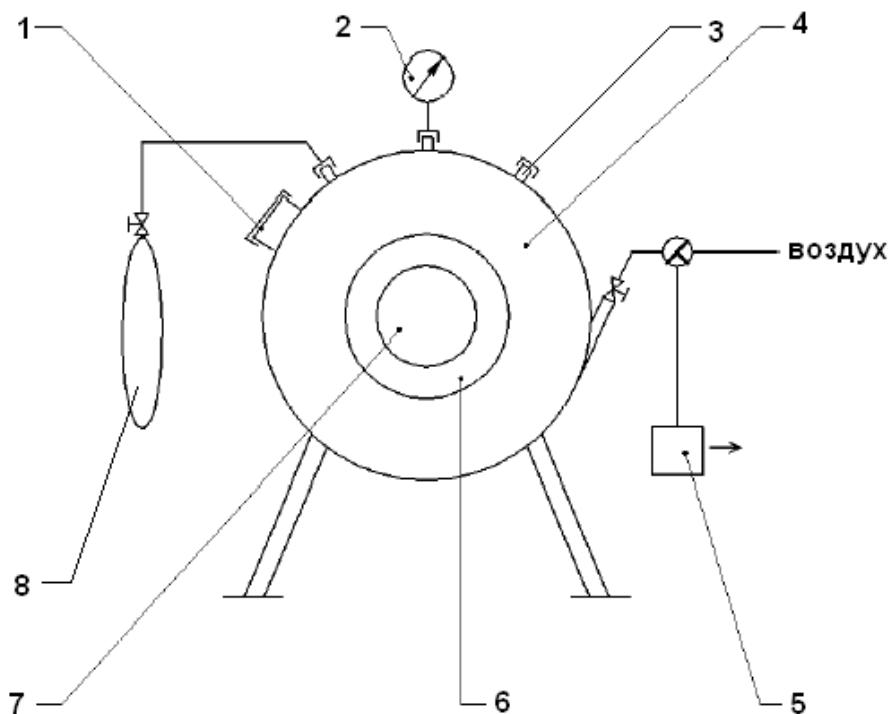


Рисунок 32. Схема экспериментальной установки для измерения огнетушащих концентраций ингибиторов методом «цилиндра».

1 – порт для ввода очага пламени; 2 – вакуумметр; 3 – гермовод для подачи жидкостей; 4 – испытательная камера; 5 – вакуумный насос; 6 – вентиляционное отверстие (для продувки камеры); 7 – смотровое окно; 8 – баллон с углекислотой или азотом.

CH_3I производилась по объему (весу) жидкости, введенной в камеру. Затем в камеру водятся газообразные соединения в порядке увеличения их доли в конечной смеси.

Эксперименты были проведены на двух вариантах установок, отличающихся объемом камер. Установка №1 имела испытательную камеру объемом 22.4 дм³ (диаметр камеры 0.25 м) и служила для предварительного измерения огнетушащей эффективности ингибиторов в ИХКГ СО РАН. Другая серия экспериментов была проведена на установке объемом 53 дм³ (диаметр камеры 0.38 м) во ВНИИПО (установка №2). Камера установки имеет цилиндрическую форму и изготовлена из стали. Установка имеет систему приготовления газовых смесей и вакуумную систему откачки. Требуемый состав газовой смеси формируется по парциальному давлению в испытательной камере, которая предварительно откачивается до давления 1-2 мм.рт.ст. ФОС и CH_3I вводятся в камеру через вакуумное уплотнение с помощью шприца. Дозировка ФОС и CH_3I производилась по объему (весу) жидкости, введенной в камеру. Затем в камеру водятся газообразные соединения в порядке увеличения их доли в конечной смеси.

В камере установки № 1 для лучшего перемешивания компонентов смеси установлен электрический вентилятор. В качестве очага пламени была использована стальная чашечка с н-гептаном диаметром 40 мм и высотой 23 мм. Очаг пламени зажигался и вводился в экспериментальную камеру с приготовленной газовой смесью. Момент гашения пламени определялся визуально. Экспериментальные результаты обычно представляются в координатах «время гашения – концентрация пламегасящего агента» (типичная зависимость показана на Рисунке 147). Минимальная гасящая концентрация соответствует времени гашения пламени ~10 сек. Гашение пламени в камере, наполненной воздухом (в отсутствии пламегасителей) происходит не ранее чем через 2 мин после внесения очага (для установки №1).

2.14. Измерение эффективности ингибиторов при гашении турбулентного пламени (TARPF)

Для исследования гашения турбулентного пламени при кратковременном впрыске пламегасителя в поток воздуха использовалась установка, аналогичная установке Гросхандлера [94] и имеющая те же размеры. Установка моделирует условия тушения пожара авиационного двигателя. Её схема приведена на Рисунке 33. Корпус установки представляет собой металлическую трубу квадратного сечения, внутри которой находится плоская пористая горелка, защищенная ступенчатым стабилизатором пламени, а также устройства для кратковременной подачи газообразных и жидких пламегасителей. Для подачи в поток воздуха жидких пламегасителей был использован специальный аэрозольный генератор оригинальной конструкции, который обеспечивал высокую концентрацию (до 10% (по объему)) аэрозоля добавки пламегасителя с размером частиц <1 мкм. Такой размер частиц сильно уменьшал вероятность осаждения пламегасителя на внутренних поверхностях установки и обеспечивал доставку аэрозоля пламегасителя практически без потерь. Турбулентность основного воздушного потока ($Re \geq 10000$) обеспечивает хорошее перемешивание пламегасителя с воздухом. Линейная скорость потока газа над горелкой составляла от 2÷6 м/с. Установка снабжена системой подогрева потока воздуха, позволяющей измерять зависимость гасящих концентраций от температуры смеси воздух+пламегаситель. В качестве горючего для горелки использовался пропан (расход около 40 см³/с), который поджигался с помощью искровой свечи зажигания. Как было показано в [94], изменение объемного расхода пропана через горелку в диапазоне 10–100 см³/с не оказывает влияния на процесс гашения. Процесс гашения фиксировался с помощью видеокамеры. В работе [94] на примере CF_3Br было установлено, что его гасящая концентрация зависит от времени подачи пламегасителя и достигает минимального значения не менее чем через 1 с. Поэтому, несмотря на возможность изменения времени подачи пламегасителя, оно оставалось постоянным во всех экспериментах и составляло 1 с. Изменение концентрации пламегасителя в потоке воздуха достигалось за счет варьирования расхода воздуха при постоянном расходе пламегасителя.

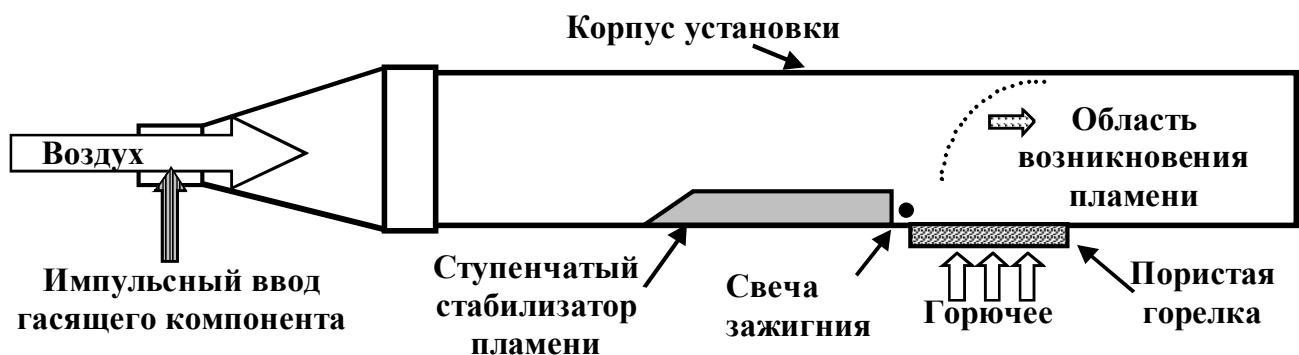


Рисунок 33. Схема установки для определения эффективности гашения турбулентного очага пламени при импульсном вводе гасящего компонента.

2.15. Измерение эффективности ингибиования водородо-воздушных и метано-воздушных пламен аэрозолем растворов солей

Исследование эффекта добавок аэрозоля растворов солей на скорость распространения пламени смеси CH₄/воздух проводилось с помощью установки с горелкой Maxa-Xебра [246]. Схема этой установки, включая систему подачи водного раствора желтой кровянной соли (калия гексацианоферрат(II), K₄[Fe(CN)₆]) в горючую смесь, аналогична показанной на Рисунке 18 установке, примененной для изучения эффекта добавок ФОС на скорость распространения пламен метана и пропана. Геометрические размеры основных элементов горелки соответствуют описанным в разделе 2.9. При проведении экспериментов с добавкой аэрозолей растворов солей температура горелки поддерживалась постоянной с помощью термостата и составляла 93 °С. Объемный расход стехиометрической горючей смеси CH₄/воздух при указанной выше температуре составлял 104 см³/с.

Генерация аэрозоля раствора желтой кровянной соли производилась с помощью пневматической форсунки (Рисунок 10). Внутренний диаметр центральной трубы для подачи ФОС составляет 0.1 мм, толщина ее стенок – 0.04 мм, ширина кольцевого зазора для подачи газа составляет 0.05 мм. Для учета потерь аэрозольных частиц ингибитора на осаждение внутри горелки проводилась калибровка, при которой доля осаженного в установке вещества измерялась путем его смыва с внутренней поверхности дистиллированной водой, упаривания раствора и определения количества осажденного ингибитора весовым методом. Использованная в данной работе форсунка позволяет получить поток аэрозоля водных растворов с медианно-массовым диаметром частиц 10-20 мкм. После испарения воды диаметр частиц, в зависимости от концентрации растворов, уменьшается до 1-6 мкм.

Для измерения нормальной скорости распространения пламен водородо-воздушных и метано-воздушных смесей с добавками аэрозолей растворов солей использовался метод PIV (particle image velocity) [259-261], в котором введенные в горючую смесь частицы раствора ингибитора служили в качестве трассеров. Для обработки изображений пламен и получения из них двумерных полей скорости в зоне горения, использовались стандартные программы на основе кросскорреляционных алгоритмов [262].

2.16. Определение эффективности гашения натурных очагов пламени аэрозолем раствора солей

Изучение эффективности тушения пожара с помощью аэрозоля раствора солей проводились на двух модельных очагах: 1) низового лесного пожара; 2) пожара класса 0.5А (горящая древесина). Для каждого вида пожара эксперименты проводились с использованием: 1) чистой воды без добавок; 2) раствора соли в воде.

Аэрозольный поток раствора ингибитора создавался передвижным аэрозольным генератором регулируемой дисперсности (ГРД) [263], установленном на базе автомобиля ЗИЛ-131. Основу ГРД составляет источник сжатого воздуха на базе вспомогательной силовой самолетной установки ТА-6А, имеющей относительно малый вес. Также на автомобиле установлены баки для раствора ингибитора и топлива, насосы для их подачи к газотурбинному двигателю и форсункам пневмодиспергатора. Пневмодиспергатор имеет сменные сопла для воздуха и жидкости, систему измерения и регулирования расхода топлива и рабочих жидкостей, что позволяет варьировать в широком диапазоне размер аэрозольных частиц. Основные технические параметры аэрозольного генератора: скорость воздуха на выходе из сопла - 330 м/с, скорость струи на расстоянии 6 метров от сопла - до 20 м/с, диаметр струи на расстоянии 6 метров от сопла - около 1.2 м, массовый расход воздуха - до 0.8 кг/сек, объемный расход жидкости - до 20 л/мин, медианномассовый диаметр аэрозольных частиц - 10-20 мкм [264].

В качестве модельного очага низового лесного пожара была использована горизонтальная площадка размером 3х4 метра с травянистой растительностью. Площадка окружена противопожарной полосой шириной 1 м. Масса растительного горючего материала (высохшая трава, сухие ветки деревьев диаметром до 2 см) при естественной влажности составляла 2 кг/м². Горизонтальная скорость распространения пламени по поверхности данного модельного очага пожара составляла порядка 25 см/мин. В момент проведения экспериментов скорость ветра у поверхности земли составляла 0-2 м/с, температура воздуха +14 °С.

Модельный очаг пожара класса 0.5А был изготовлен из 45 брусков квадратного сечения 40x40 мм и длинной 40 см, и соответствовал ГОСТ 27586-88. Материал брусков – древесина хвойных пород, влажность не более 12-14%. Бруски располагались слоями, в каждом слое бруски расположены перпендикулярно предыдущему, расстояние между брусками в горизонтальном слое составляет 40 мм. Наружные бруски скрепляются металлическими скобками или гвоздями для прочности. Зажигание очага производится с помощью налитого в металлический поддон (300x300x100 мм) бензина. Поддон размещают под очагом на расстоянии 50 см от его нижних брусков. Перед экспериментом в поддон заливают 3 дм³ воды и

0.6 дм³ автомобильного бензина, зажигают топливо и через 7 минут производят тушение очага. Поддон при тушении не убирают, очаг равномерно поворачивают со скоростью 10 об/мин вокруг его вертикальной оси. Схема проведения эксперимента показана на Рисунке 34.

Эксперименты по тушению модельного очага пожара класса 0.5А проводились в отсутствии ветра и температуре воздуха +18⁰С. Дистанция между аэрозольным генератором и очагом пожара составляла 6 м, диаметр аэрозольного потока в области расположения очага составлял около 1.2 метра. Согласно правилам проведения испытаний огнетушащих средств,

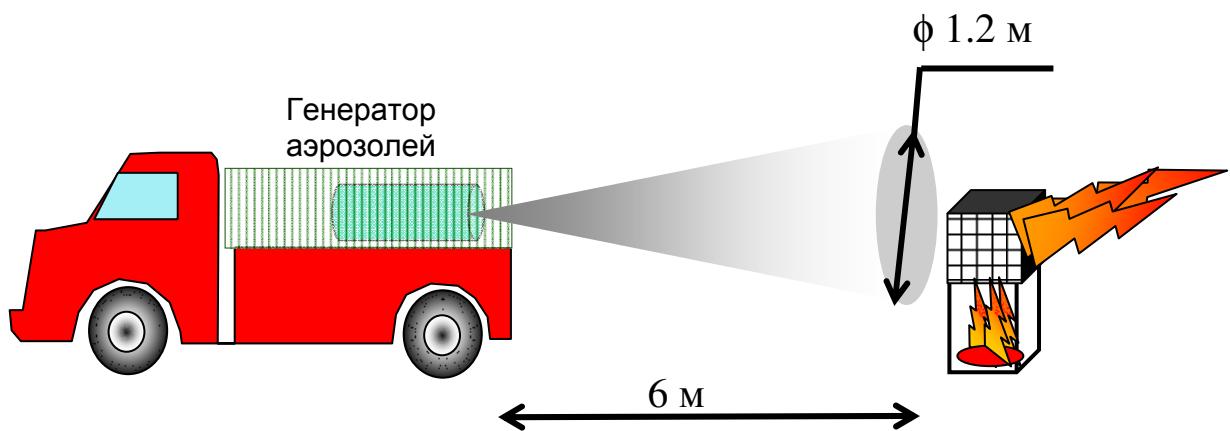


Рисунок 34. Схема эксперимента по тушению очага класса 0.5А аэрозолем раствора солей с помощью мобильного аэрозольного генератора.

такие испытания считаются успешными, если не менее чем в двух из трех экспериментов за время не более 180 секунд происходит полное гашение очага пожара, который повторно не возгорается в течение последующих 10 минут [265].

При тушении модельного очага низового лесного пожара воздействием аэрозольного потока ингибитора проводили измерения размера аэрозольных частиц и их массовой концентрации с помощью нефелометра в режиме реального времени [266]. Кроме того, с помощью цифрового тепловизора регистрировалось распределение температуры в области очага пожара, а также проводилась цифровая стереофотограмметрическая видеосъемка формы аэрозольного облака и очага пожара.

2.17. Исследование горения микроструй водорода в воздухе

Горение высокоскоростных микроструй водорода изучалось с помощью микрогорелки с диаметром сопел от 0.03 до 5 мм. Схема эксперимента показана на Рисунке 35. Сопла были изготовлены из нержавеющей стали или кварца. Скорость потока водорода на срезе сопла определялась из величины объемного расхода газа, заданного с помощью регулятора массового расхода (PMP) и площади выходного сечения сопла. Расход водорода через сопло горелки составлял от 5 до 1600 см³/с (при н.у.) и задавался с помощью PMP, подсоединенного через газовый редуктор к баллону со сжатым водородом. Структура пламени струи водорода регистрировалась теневым методом с помощью прибора Тёплера с ножевой визуализирующей и щелевыми осветительными диафрагмами (фотометрический метод). Эта методика позволяет визуализировать объекты с областями постоянного или медленно изменяющегося градиента плотности среды, такие как скачки уплотнения, ударные волны, области сжатия и разрежения, а так же измерять распределение плотности движущейся газовой среды. При изучении структуры пламен микроструй водорода в воздухе теневую картину процесса горения регистрировали с помощью цифровой видеокамеры, а затем отбирали из видеофильма отдельные кадры для дальнейшей компьютерной обработки.

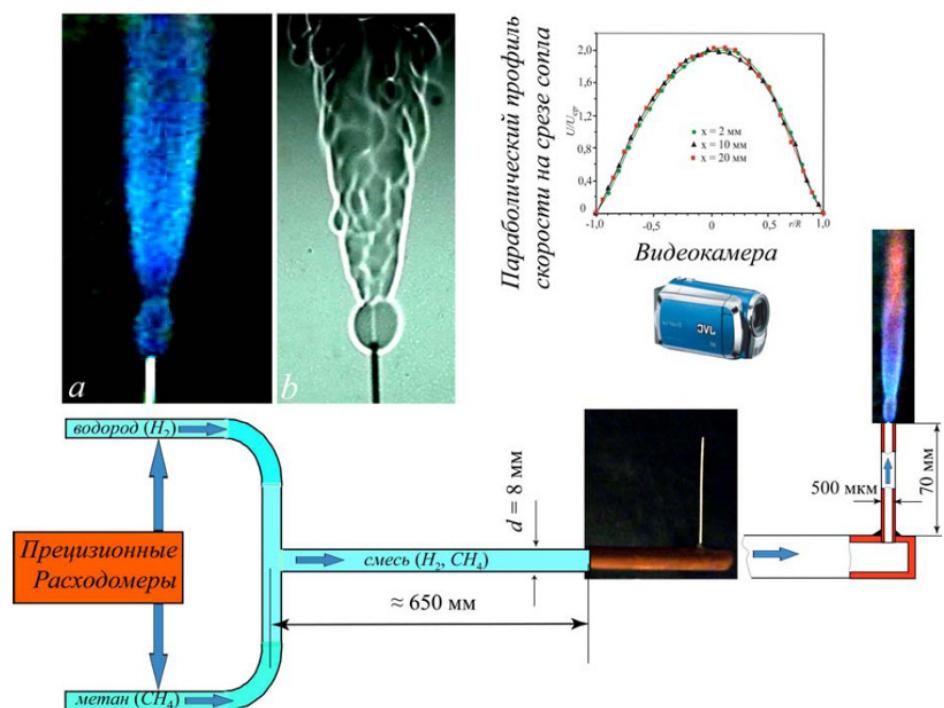


Рисунок 35. Схема эксперимента и картины пламени при горении водорода: *a* – непосредственная съемка; *b* – теневая картина диффузионного горения круглой микроструи водорода.

2.17.1. Температурный режим микросопла при диффузионном горении круглой микроструи водорода

Для установления закономерностей стабилизации пламени высокоскоростной микроструи водорода, истекающей из круглого микросопла, необходимо было изучить изменение температуры его стенок в различных режимах. Для этого на сопло, представляющее трубку с внутренним диаметром 0.5 мм из нержавеющей стали, контактной электрической сваркой была приварена тонкая термопара Pt – Pt 10 % Rh. Термопара была сделана из проволоки диаметром 0.05 мм. Точка измерения температуры (спай термопары) располагалась на расстоянии 0.2 мм от среза сопла. Фотография сопла с приваренной термопарой показана на Рисунке 36. Для уменьшения теплового потока вдоль выводов термопары они были размещены параллельно поверхности трубы микросопла на минимально возможном расстоянии от нее (0.01-0.02 мм).

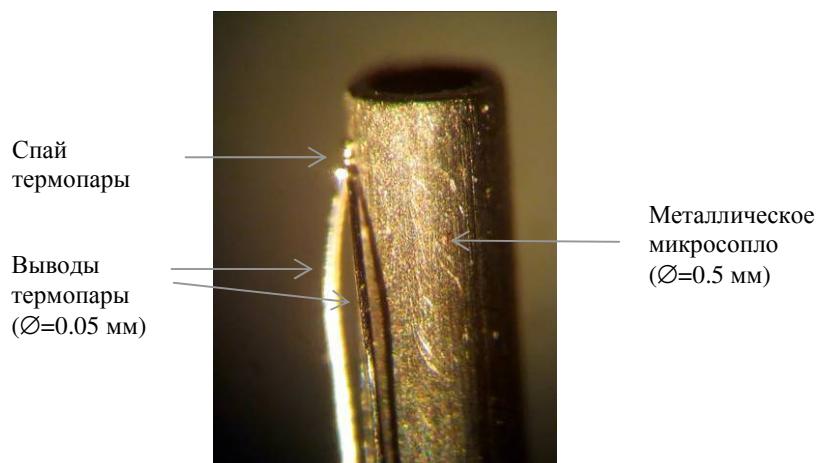


Рисунок 36. Схема расположения термопары на внешней поверхности металлического микросопла диаметром 0.5 мм.

2.17.2. Измерение концентрации веществ и температуры в пламени микроструй водорода

Измерение распределения концентраций веществ в пламени микроструи водорода проводилось с помощью микрозондового отбора пробы и масс-спектрометрического анализа состава газообразных продуктов. Микрозонд представляет собой кварцевую трубку с внешним и внутренним диаметром 6 и 4 мм соответственно, длиной 120 мм. На конце трубы выполнено коническое сужение с углом 20 градусов, длина конической части составляет 12 мм, толщина стенок постепенно уменьшается у конца трубы. На конце конической части имеется отверстие

диаметром 0.06 мм, через которое отбирается проба газа из пламени для анализа его состава в режиме реального времени. Толщина стенок вблизи отверстия составляет 0.06 мм. С помощью каучуковой вакуумной трубы (для механической связки с масс-спектрометрической установкой) микрозонд соединяется с вакуумной системой напуска пробы в ионный источник масс-спектрометра Hiden HPR-60. Давление в линии доставки пробы составляет около 4×10^2 Па. Трехступенчатая система вакуумной откачки данного масс-спектрометра была существенно модернизирована: на первой ступени откачки вместо форвакуумного насоса был установлен турбомолекулярный насос ВМН-500 с производительностью 500 л/сек, что обеспечивает давление в ходе эксперимента в первой ступени на уровне 2.7×10^{-1} Па. В третьей ступени (камера ионного источника масс-спектрометра) была установлена азотная ловушка, что позволяет снизить давление в этой части вакуумной системы до величины 1.0×10^{-5} Па, а также значительно уменьшить интенсивность пиков фонового масс-спектра. Давление во второй ступени откачки составляет около 6.6×10^{-3} Па.

Для зондирования пламени микроструи водорода микрозонд был закреплён на сканирующем 3-х координатном механизме с шаговыми двигателями и управлением от персонального компьютера, который позволял позиционировать пробоотборник с точностью до 0.1 мм относительно неподвижно закрепленного микросопла. Ось микрозонда была установлена перпендикулярно оси микросопла, расстояние от оси сопла до пробоотборника варьировалось от 0 до 12 мм. Микросопло с внутренним диаметром 0.5 мм устанавливалось в металлический штатив.

Позиционирование микрозонда производилось по предварительно заложенной в компьютер траектории движения. Для синхронизации результатов измерений состава продуктов горения с положением пробоотборника использовался синхронизирующий сигнал из блока управления шаговыми двигателями 3-х координатного сканирующего механизма перемещения микрозонда. Этот сигнал фиксировался одновременно с измерением масс-спектра на дополнительных измерительных каналах масс-спектрометра, что позволило однозначно связать измеренный состав продуктов горения и положение микрозонда относительно микросопла.

Погрешность определения концентраций веществ в пламени в основном зависит от точности измерения интенсивностей пиков масс, а также от точности приготовления калибровочных газовых смесей. Ошибка измерения интенсивности пика зависит от концентрации соответствующего компонента в пламени и интенсивности сигнала пика в фоновом масс-спектре. Проведенные оценки показывают, что относительная погрешность измерения концентрации основных газовых компонент составляет $\pm 5 \div 20\%$.

Как показали проведенные калибровки по смеси газов известного состава, фоновый масс-спектр не зависит от давления в первой и второй ступенях откачки масс-спектрометра. Это

позволяет по изменению интенсивности пиков масс измеряемых соединений определить изменение их парциального давления в отбираемой пробе, а затем из величин парциальных давлений рассчитать мольную концентрацию компонентов. Кроме того, в предположении, что средний молекулярный вес компонентов в различных зонах пламени слабо меняется, можно по известной в литературе зависимости расхода газа через отверстие пробоотборника определить температуру отбираемого микрозондом газа.

В Таблице 8 приведены вещества и пики масс, по которым проводилось измерение концентрации этих соединений в пламени микроструи водорода, а также относительная погрешность измерения. Концентрация N₂, O₂, H₂, H₂O измерялась по интенсивности пиков материнских масс m/e 28, 32, 2, 18 соответственно. Как можно видеть, погрешности измерения концентраций веществ существенны, поэтому при расчете профилей концентраций веществ использовали сглаживание данных. В данных экспериментах интенсивность выбранных пиков масс измерялись 6 раз в секунду, т.е. время измерения концентрации одной точки в пламени составляет ~0.17 сек.

Калибровка по концентрации измеряемых веществ осуществлялась по газовым смесям известного состава: N₂+O₂, H₂+N₂+O₂, H₂O+N₂+O₂. Парциальное давление компонента в пробе P_i находится по формуле:

$$P_i = K_i \cdot (I_i - I_i^{fon})$$

где I_i и I_i^{fon} - интенсивность пика i-ого соединения в масс-спектре анализируемой пробы и фоновом масс-спектре, K_i - коэффициент чувствительности по i-ому соединению, определяемый как $K_i = \Delta P_i / \Delta I_i$ в калибровочных смесях. Значения коэффициентов чувствительности для измеренных в пламени микроструи водорода соединений приведены в Таблице 9.

Концентрация газообразных веществ в пламени, выраженная в мольных долях, рассчитывалась как отношение парциального давления измеряемого компонента P_i к сумме парциальных давлений всех измеренных компонентов газовой смеси согласно формуле:

$$C_i = \frac{P_i}{\sum_j P_j}$$

Для измерения распределения температуры использовался метод пневматического зонда. Суть метода заключается в том, что массовый расход газа через пробоотборник с площадью отверстия S при давлении p_0 и температуре T_0 определяется соотношением [267]:

$$w = Sp_0 \left(\frac{\gamma M}{RT_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^b$$

$$\text{где } b = \frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}, \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v},$$

М – молекулярный вес газа, c_p , c_v – изобарная и изохорная теплоемкость газа, R – универсальная газовая постоянная.

При малых изменениях теплоемкости и среднего молекулярного веса газа можно выразить зависимость его массового расхода через пробоотборник от температуры следующей формулой:

$$\left(\frac{w_1}{w_2} \right)^2 = a \frac{T_2}{T_1}$$

где w_1 и w_2 – массовый расход газа при температурах T_1 и T_2 соответственно, а – коэффициент пропорциональности (~1). Так как в пламени микроструи водорода в составе продуктов горения основную долю (~50-79%) составляет N_2 , то максимальное изменение среднего молекулярного веса продуктов горения по зоне горения составляет не более 20%. Таким образом, это позволяет в пределах указанной погрешности использовать приведенную выше формулу для оценки распределения температуры в пламени.

Изменение массового расхода газа, натекающего в вакуумную камеру через отверстие пробоотборника, пропорционально изменению давления в камере ионного источника масс-спектрометра и может быть измерено по изменению интенсивности соответствующих пиков масс в масс-спектре отбираемой пробы. Т.е. $\Delta w_i \propto \Delta P_i \propto \Delta I_i$. Таким образом, с помощью масс-спектрометра можно в одном эксперименте количественно измерить не только состав пробы, но и температуру отбираемого пробоотборником газа:

$$T = T_0 \cdot A \cdot \left(\frac{\sum_i P_i^{T_0}}{\sum_i P_i} \right)^2$$

где P_i и $P_i^{T_0}$ - парциальные давления соединений в отбираемой пробе при температурах T и T_0 соответственно, А – калибровочный коэффициент прибора (~1.25).

Парциальные давления компонентов в пробе P_i находятся по формуле:

$$P_i = K_i \cdot (I_i - I_i^{fon})$$

где I_i и I_i^{fon} - интенсивность пика i -ого соединения в масс-спектре анализируемой пробы и фоновом масс-спектре, K_i - коэффициент чувствительности по i -ому соединению, определяемый как $K_i = \Delta P_i / \Delta I_i$ при калибровках. В качестве начальных условий для определения неизвестной температуры отбираемой пробы по указанной выше формуле удобно использовать состав воздуха при $T_0=300K$.

Пневматический зонд является источником возмущений пламени, так как является стоком тепла и газообразных веществ. Поэтому результаты измерений температуры с помощью данного метода, как правило, имеют заниженные, по сравнению с действительными значениями, величины и в связи с этим можно считать эти результаты скорее качественными, чем количественными параметрами пламени. Подтверждением этого можно считать тот факт, что кварцевый микроплазонд с толщиной стенок 0.06 мм и диаметром отверстия 0.06 мм позволяет измерить поле температур в исследуемом пламени, в то же время при введении в это пламя термопары S-типа толщиной 0.1 мм происходит ее плавление, т.е. действительная температура в зоне горения составляет более 1600-1750°C. Если использовать для зондирования пламени микроплазонд с более тонкими стенками ~0.02 мм (т.е. слабее искажающего температурное распределение в пламени), то также происходит их оплавление, т.е. температура достигает значения выше 1700°C. Поэтому для получения качественных данных по распределению температуры в пламени использовался более массивный микроплазонд (с толщиной стенок 0.06 мм), который хотя и вносил тепловые возмущения, но сохранял, тем не менее, свою работоспособность в течении всех экспериментов.

Таблица 8. Список веществ и соответствующие им пики в масс-спектре, а также относительная погрешность (%) измерения концентрации соединений в пламени микроструи водорода

Вещество	H ₂ O	N ₂	O ₂	H ₂
Измеряемый пик массы, м/е	18	28	32	2
Погрешность, %	~10	~5	~5	~20

Таблица 9. Коэффициенты чувствительности для измеренных в пламени микроструи водорода соединений

Соединение	K _i
H ₂ O	4.73·10 ⁻⁶
N ₂	8.47·10 ⁻⁷
O ₂	1.06·10 ⁻⁶
H ₂	2.32·10 ⁻⁶

Для изучения влияния добавок различных газов на скорость отрыва пламени высокоскоростной микроструи H₂ была создана специальная установка, схема которой представлена на Рисунке 37. Добавки газов вводились либо в поток водорода, либо в спутный поток воздуха. Для стабилизации пламени использовалось изготовленное из стали цилиндрическое микросопло с внутренним диаметром 0.5±0.01 мм, толщиной стенки 0.1±0.01 мм и длиной 30 мм. Сопло было вставлено в медную трубку диаметром 3 мм, снабженную

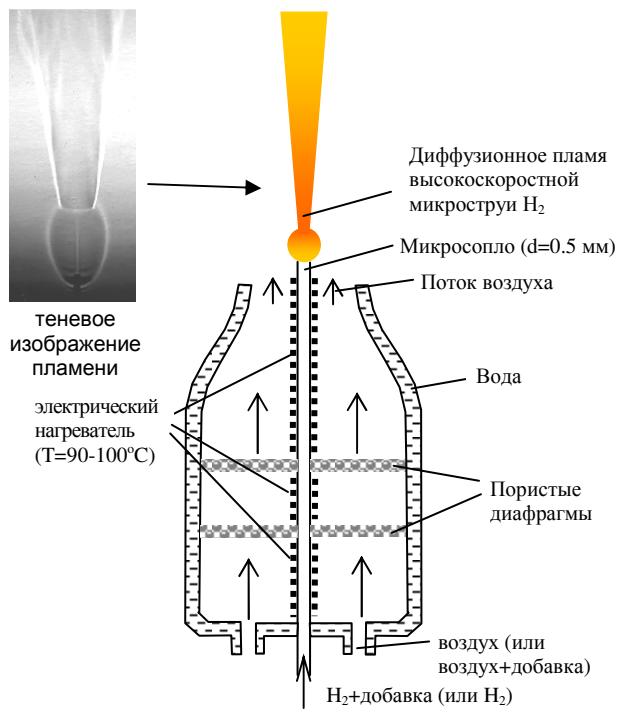


Рисунок 37. Схема горелки для измерения скорости отрыва пламени высокоскоростной микроструи H_2 при введении в нее (или в спутный поток воздуха) добавок различных газов.

электрическим нагревателем, что позволяет нагреть до $90\text{-}100^\circ\text{C}$ проходящий через нее поток водорода. Для создания спутного потока воздуха было использована цилиндрическая камера, имеющая коническое сопло с диаметром выходного сечения 44 мм. Камера и коническое сопло имеют двойные стенки, между которыми прокачивается нагретая вода ($T=86^\circ\text{C}$), для предотвращения конденсации паров жидкого ингибитора. Внутри камеры на расстоянии 100 и 150 мм от выхода сопла вставлены пористые диафрагмы для выравнивания потока воздуха.

Исследуемые вещества: ингибиторы горения CF_3Br (фреон 13B1, $T_{\text{кип}}=-58^\circ\text{C}$), trimetilfosfat (ТМФ, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$, $T_{\text{кип}}=197^\circ\text{C}$), инертные газы (He , N_2 , Ar , CO_2) вводились или в поток H_2 , или в воздушный поток. Реагирующие газы (O_2 или CH_4) добавлялись только в поток H_2 . Перемешивание компонентов газовой смеси происходило в линии подачи (трубка диаметром 6 мм) длиной около 1.5 метра. Концентрация газообразных добавок (CF_3Br , He , N_2 , Ar , CO_2 , CH_4 , O_2) в потоке H_2 или воздуха задавалась посредством установки с помощью регуляторов массового расхода газов требуемых их объемных расходов. Подача газов в регуляторы массового расхода осуществлялась через газовые редукторы из баллонов. Относительная погрешность задания концентрации газообразных добавок составляет $\pm 1\%$.

Пары ТМФ в поток водорода или воздуха вводились с помощью испарителя, представляющего емкость из стекла объемом около 25 см^3 , заполненного металлическими

шариками диаметром 3 мм, с двумя отводами для подачи и выхода газа и вводом для подачи ТМФ. Температура испарителя составляла 200-220°C и поддерживалась с помощью электрического нагревателя. ТМФ подавался в испаритель с помощью шприца и шагового двигателя через трубку диаметром 1 мм, что обеспечивало возможность варьировать концентрации паров ТМФ в газовой смеси в широком диапазоне. Точность задания концентрации паров ТМФ в смеси составляла $\pm 2\%$. Линии подачи газов от испарителя до горелки для предотвращения конденсации паров ТМФ нагревались до 90 °C с помощью электрического нагревателя.

Процедура измерения скорости отрыва пламени состояла в установлении некоторого фиксированного расхода H₂ через микросопло, зажигании пламени и постепенного увеличения концентрации вводимой добавки исследуемых газов в водород или в воздух до момента погасания пламени (отрыва пламени). Момент отрыва пламени от микросопла регистрировали с помощью теневого метода, а значение скорости потока газовой смеси определяли из ее объемного расхода и площади сечения сопла. Описанную выше процедуру повторяли с новой фиксированной величиной расхода H₂. Объемный расход попутного потока воздуха во всех этих экспериментах был постоянным и соответствовал его скорости на срезе сопла 0.15 м/с. Указанная величина скорости потока воздуха позволяет, с одной стороны, считать условия горения эквивалентными горению высокоскоростной микроструи H₂ в неподвижном воздухе, а с другой стороны, обеспечить постоянную контролируемую концентрацию добавок газов в потоке воздуха.

2.18. Изучение структуры и скорости распространения пламен H₂/O₂/N₂ с добавкой пентакарбонила железа Fe(CO)₅

Исследуемое пламя H₂/O₂/N₂ (0.2355/0.107/0.6575) с коэффициентом избытка горючего $\phi = [H_2]/[H_2]_{\text{стехиом.}} = 1.1$ стабилизировалось на плоской горелке. Горелка представляет собой диск диаметром 16 мм из пористой латуни (размер пор около 50 мкм), закрепленный в латунном корпусе, имеющем водяную рубашку. Температура корпуса горелки поддерживалась при 60°C с помощью соединенного с водяной рубашкой терmostата. Горючая смесь приготавливалась смешением потоков газов непосредственно в газовой линии, соединенной с горелкой. Состав горючей смеси задавался с помощью прецизионных (точность ~0.1%) регуляторов массового расхода газа. Скорость потока горючей смеси на поверхности горелки составляла 107 см/с (75% от нормальной скорости распространения) при температуре 60°C. Добавка пентакарбонила железа в поток горючей смеси вводилась с помощью барботера, заполненного жидким Fe(CO)₅ и помещенного в сосуд с водой при температуре 0°C. Концентрация Fe(CO)₅ в смеси составляла 0.01±0.001% или 0.023±0.001% по объему и рассчитывалась исходя из уменьшения веса барботера за определенный промежуток времени при заданном потоке газа через него. Варьирование концентрации Fe(CO)₅ в горючей смеси в различных экспериментах производилось путем изменения соотношения расхода азота через байпас и подаваемого в барботер.

2.18.1. Измерение структуры пламени H₂/O₂/N₂ с добавкой пентакарбонила железа Fe(CO)₅

Структура исследуемого пламени с добавкой Fe(CO)₅ изучалась методом зондовой МПМС. Как ранее было отмечено в работах [145, 146], применение данного метода сопряжено с рядом технических трудностей. Нами было установлено, что в результате взаимодействия оксидов железа с кварцевым пробоотборником при высоких температурах происходит достаточно быстрое его разрушение. Кроме того, из-за конденсации железосодержащих соединений в пламени, происходит забивание отверстия пробоотборника частицами конденсированной фазы, а также происходит снижение их концентрации в газовой фазе ниже порога чувствительности анализатора, если температура исследуемого пламени менее 1400°C. Поэтому, для увеличения срока службы пробоотборника, состав горючей смеси выбран таким образом, чтобы температура пламени была максимальной (но не приводящей к расплавлению кварцевого пробоотборника), а концентрация добавки Fe(CO)₅ минимальной с тем, чтобы

обеспечить концентрацию оксидов железа в продуктах горения, не приводящую к забиванию пробоотборника за время проведения эксперимента.

Профили концентрации продуктов горения были измерены на двух установках, оборудованных различными типами масс-спектрометров. Профили концентраций H_2 , O_2 и H_2O в пламени с добавкой 0.023% $Fe(CO)_5$ и без нее были измерены на установке, оборудованной времяпролетным масс-спектрометром MCX-4 [268]. С целью определить влияние $Fe(CO)_5$ на ширину фронта пламени и на характер профилей основных компонент пламени (H_2 , O_2 , H_2O), концентрация добавки была выбрана равной 0.023%. Отбор пробы осуществлялся кварцевым пробоотборником с диаметром входного отверстия ~0.06 мм, толщиной стенки ~0.06 мм и внутренним углом 40°. Для предотвращения забивания отверстия зонда конденсированными продуктами время проведения эксперимента составляло около 40 сек. Начальное расстояние между зондом и поверхностью горелки составляло 0.07 мм. После зажигания пламени зонд находился на этом расстоянии в течении 10-15 сек для прогрева. После этого горелка отводилась от зонда со скоростью ~0.125 мм/сек на расстояние 2-3 мм. Временной интервал между измерениями составлял 0.12 сек. Погрешность измерения концентрации H_2 , O_2 , H_2O составляла ±5%.

Профили концентрации железосодержащих соединений в пламени с добавкой 0.01% $Fe(CO)_5$ измерены с помощью установки, оборудованной квадрупольным масс-спектрометром MC-7302 [80]. Отбор пробы осуществлялся кварцевым пробоотборником с диаметром входного отверстия ~0.08 мм, толщиной стенки ~0.08 мм и внутренним углом 40°. Ионный источник данного масс-спектрометра с «мягкой» ионизацией электронным ударом имеет разброс энергии ионизирующих электронов ±0.12 эВ, что позволяет уменьшить образование осколочных ионов. Процедура измерений с помощью установки с квадрупольным масс-спектрометром требует существенно большего времени, чем с времяпролетным. Поэтому для увеличения срока службы пробоотборника концентрация добавки пентакарбонила железа в этой серии экспериментов была снижена до 0.01% об. Были измерены профили интенсивности пиков масс 56, 73, 88 и 90, соответствующих соединениям Fe , $FeOH$, FeO_2 и $Fe(OH)_2$ соответственно. Энергия ионизирующих электронов составляла 20 эВ. Для оценки возможных вкладов от осколочных ионов приведенных выше соединений, было измерено соотношение интенсивностей основных пиков этих масс в пламени на расстоянии 2-3 мм от горелки. Установлено, что соотношение интенсивностей пиков масс 56, 73, 88 и 90 остается постоянным при изменении энергии ионизирующих электронов 12, 18 и 20 эВ, поэтому вклад от осколочных ионов в основные пики масс пренебрежимо мал (не превышает погрешность измерения интенсивности пиков масс). Моделирование на основе детальной кинетики (с помощью пакета программ CHEMKIN II [238] и PREMIX [235] профилей концентрации

железосодержащих соединений в конечной зоне пламени показали, что концентрация перечисленных выше соединений имеет один порядок величины. Поэтому было сделано предположение, что при энергии ионизирующих электронов 20 эВ вклад в основные пики масс от осколочных ионов незначительный и им можно пренебречь. Точность измерения концентрации железосодержащих веществ, оцененная из первичных экспериментальных данных составляет около $\pm 50\%$. Все представленные на графиках экспериментальные данные были получены усреднением результатов нескольких независимых измерений. После каждого такого измерения кварцевый пробоотборник заменялся новым из-за необратимых изменений поверхности кварца под действием конденсированных железосодержащих продуктов горения $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Расстояния между горелкой и пробоотборником измерялось с помощью катетометра, имеющего точность ± 0.01 мм.

Одним из основных вопросов примененного метода зондовой МПМС является калибровка по концентрации железосодержащих соединений. Следует отметить, что прямая калибровка по этим веществам невозможна из-за их физических свойств. Сопоставление результатов моделирования структуры пламени с добавкой пентакарбонила железа (выполненных с использованием в качестве входного параметра экспериментально измеренного профиля температуры) с результатами расчета термодинамически равновесного состава в зоне конечных продуктов пламени показало, что концентрации железосодержащих веществ (Fe , FeOH , Fe(OH)_2) на расстоянии 2.5-3 мм от поверхности горелки близки к термодинамически равновесным. Этот факт позволил, используя результаты моделирования, оценить калибровочные коэффициенты для железосодержащих соединений.

2.18.2. Измерение скорости распространения $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Скорость распространения пламени водородо-кислородной смеси с добавкой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ измерялась с помощью горелки Маха-Хебра [246] методом определения полной площади поверхности пламени с помощью теневого метода [269]. Горелка представляет трубку из пирекса длиной 60 см с коническим сужением на конце (на длине 15 мм площадь сечения трубы уменьшается в 7.4 раза) Выходной диаметр сопла горелки составляет 5.5 мм. Контур сопла выбран таким образом, чтобы получить пламя правильной конусообразной формы. Оцениваемая точность измерения скорости распространения пламени составляет 5%.

Результаты измерения скорости распространения с помощью примененной горелки сравнивались с литературными данными, полученными с помощью другого метода [270]. В диапазоне коэффициентов избытка топлива ($\phi=0.6-1.2$) получено хорошее совпадение с литературными данными. Объемный расход газов задавался с помощью многоканальных прецизионных регуляторов массового расхода газов (точность установки расхода $\pm 1\%$). Начальная температура горючей смеси составляла 25°C .

Теневая фотография конуса пламени производилась с помощью системы, состоящей из источника света, линзы, диафрагмы и полупрозрачного экрана. Горелка помещалась между диафрагмой и экраном, теневое изображение конуса пламени фотографировалось с обратной стороны экрана.

2.18.3. Измерение распределения температуры в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Профили температуры в пламене были измерены термопарой (Pt-Pt+10%Rh) диаметром 0.02 мм. На термопару было нанесено антикатализитическое покрытие на основе Al_2O_3 (Ceramobond 569 [271]). Общий диаметр термопары с таким покрытием составлял 0.04-0.05 мм. Это покрытие, в отличие от покрытия на основе SiO_2 , устойчиво к воздействию оксидов железа при высоких температурах (время службы составляет около 1 минуты) и позволяет провести несколько измерений в пламени с добавкой 0.01% $\text{Fe}(\text{CO})_5$. При проведении измерений горелка перемещалась с постоянной скоростью относительно термопары с помощью сканирующего механизма с шаговым двигателем. Сигнал термопары регистрировался с помощью аналого-цифрового преобразователя и компьютера. Поправка на потери тепла термопарой излучением оценивалась методом, предложенным ранее в работе [229].

2.18.4. Методика моделирования пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Для численного моделирования структуры исследуемого пламени с помощью программы PREMIX использовался механизм химических реакций, состоящий из реакций окисления H_2+CO (92 реакций с участием 26 соединений) и горения пентакарбонила железа (59 реакций с участием 12 железосодержащих веществ) [135]. В Таблице 10 приведены реакции и значения их констант скорости для механизма превращения железосодержащих соединений.

Таблица 10. Реакции расходования пентакарбонила железа и превращения железосодержащих соединений в пламени и их константы скорости выраженные в виде $k = A \cdot e^{-E/RT}$ (моль, см³, с, Дж) [127].

Реакция	A	E
$\text{Fe}(\text{CO})_5 \Rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{CO}$	$2.0 \cdot 10^{15}$	167200
$\text{Fe}(\text{CO})_4 \Rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{CO}$	$3.0 \cdot 10^{15}$	20900
$\text{Fe}(\text{CO})_3 \Rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_2 + \text{CO}$	$3.0 \cdot 10^{15}$	133760
$\text{Fe}(\text{CO})_2 \Rightarrow \text{FeCO} + \text{CO}$	$3.0 \cdot 10^{15}$	96140
$\text{FeCO} + \text{M} \Rightarrow \text{Fe} + \text{CO} + \text{M}$	$6.0 \cdot 10^{14}$	85690
$\text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{CO} \Rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5$	$3.5 \cdot 10^{10}$	0
$\text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{CO} \Rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4$	$1.3 \cdot 10^{13}$	0
$\text{Fe}(\text{CO})_2 + \text{CO} \Rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_3$	$1.8 \cdot 10^{13}$	0
$\text{FeCO} + \text{CO} \Rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_2$	$1.5 \cdot 10^{13}$	0
$\text{Fe} + \text{CO} + \text{M} \Rightarrow \text{FeCO} + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{15}$	0
$\text{FeCO} + \text{O} \Rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$	$1.0 \cdot 10^{14}$	0
$\text{Fe} + \text{H} + \text{M} \Rightarrow \text{FeH} + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{15}$	0
$\text{Fe} + \text{OH} + \text{M} \Rightarrow \text{FeOH} + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{17}$	0
$\text{Fe} + \text{O} + \text{M} \Rightarrow \text{FeO} + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{17}$	0
$\text{Fe} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{FeO} + \text{O}$	$1.2 \cdot 10^{14}$	83600
$\text{Fe} + \text{O}_2 (+\text{M}) \Rightarrow \text{FeO}_2 (+\text{M})$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0
Low pressure limit:	$1.5 \cdot 10^{18}$	16720
$\text{FeO}_2 + \text{OH} \Rightarrow \text{FeOH} + \text{O}_2$	$1.0 \cdot 10^{13}$	50160
$\text{FeO}_2 + \text{O} \Rightarrow \text{FeO} + \text{O}_2$	$1.5 \cdot 10^{14}$	6270
$\text{FeOH} + \text{H} \Rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	$1.2 \cdot 10^{12}$	5016
$\text{FeOH} + \text{H} \Rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2$	$1.5 \cdot 10^{14}$	6688
$\text{FeOH} + \text{OH} \Rightarrow \text{Fe(OH)}_2$	$6.0 \cdot 10^{11}$	0
$\text{FeOH} + \text{OH} \Rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	$3.0 \cdot 10^{12}$	8360
$\text{FeOH} + \text{O} + \text{M} \Rightarrow \text{FeOOH} + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{18}$	0
$\text{FeOH} + \text{O} \Rightarrow \text{Fe} + \text{HO}_2$	$3.0 \cdot 10^{13}$	87780
$\text{FeOH} + \text{O} \Rightarrow \text{FeO} + \text{OH}$	$5.0 \cdot 10^{13}$	6270
$\text{FeOH} + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{FeO} + \text{CH}_4$	$5.0 \cdot 10^{13}$	6270
$\text{FeO} + \text{H} \Rightarrow \text{Fe} + \text{OH}$	$1.0 \cdot 10^{14}$	25080
$\text{FeO} + \text{H} + \text{M} \Rightarrow \text{FeOH} + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{17}$	0

$\text{FeO} + \text{OH} + \text{M} = \text{FeOOH} + \text{M}$	$5.0 \cdot 10^{17}$	0
$\text{FeO} + \text{O} + \text{M} = \text{FeO}_2 + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{16}$	0
$\text{FeO}_2 + \text{H} = \text{FeO} + \text{OH}$	$1.0 \cdot 10^{14}$	62700
$\text{FeO}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{FeOOH} + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{17}$	0
$\text{FeOOH} + \text{H} = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0
$\text{FeOOH} + \text{H} = \text{FeO}_2 + \text{H}_2$	$5.0 \cdot 10^{13}$	4180
$\text{FeOOH} + \text{H} = \text{FeOH} + \text{OH}$	$4.0 \cdot 10^{13}$	8360
$\text{FeOOH} + \text{H} + \text{M} = \text{Fe(OH)}_2 + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{16}$	0
$\text{FeOOH} + \text{OH} = \text{FeOH} + \text{HO}_2$	$3.0 \cdot 10^{13}$	83600
$\text{FeOOH} + \text{OH} = \text{FeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \cdot 10^{13}$	0
$\text{FeOOH} + \text{O} = \text{FeOH} + \text{O}_2$	$5.0 \cdot 10^{13}$	0
$\text{FeOOH} + \text{O} = \text{FeO} + \text{HO}_2$	$1.0 \cdot 10^{13}$	58520
$\text{FeOOH} + \text{O} = \text{FeO}_2 + \text{OH}$	$5.0 \cdot 10^{13}$	0
$\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2$	$1.6 \cdot 10^{13}$	0
$\text{Fe(OH)}_2 + \text{H} = \text{FeOH} + \text{H}_2\text{O}$	$2.0 \cdot 10^{14}$	2508
$\text{Fe(OH)}_2 + \text{OH} = \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	75240
$\text{Fe(OH)}_2 + \text{CH}_3 = \text{FeOH} + \text{CH}_3\text{OH}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	96140
$\text{FeOOH} + \text{CH}_3 = \text{FeO} + \text{CH}_3\text{OH}$	$2.0 \cdot 10^{13}$	16720
$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	20900
$\text{FeO} + \text{CH}_3 = \text{Fe} + \text{CH}_3\text{O}$	$1.0 \cdot 10^{14}$	50160
$\text{FeH} + \text{H} = \text{Fe} + \text{H}_2$	$5.0 \cdot 10^{13}$	0
$\text{FeH} + \text{OH} = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \cdot 10^{14}$	0
$\text{FeH} + \text{O} = \text{Fe} + \text{OH}$	$1.0 \cdot 10^{14}$	0
$\text{FeH} + \text{O} + \text{M} = \text{FeOH} + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{15}$	0
$\text{FeH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{Fe}$	$1.0 \cdot 10^{14}$	0
$\text{FeH} + \text{O}_2 = \text{FeOH} + \text{O}$	$1.0 \cdot 10^{14}$	41800
$\text{FeH} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{FeOOH} + \text{M}$	$1.0 \cdot 10^{15}$	0
$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	$6.0 \cdot 10^{12}$	20900
$\text{Fe} + \text{HO}_2 = \text{FeO} + \text{OH}$	$2.5 \cdot 10^{13}$	16720
$\text{FeO} + \text{HO}_2 = \text{FeOH} + \text{O}_2$	$3.0 \cdot 10^{12}$	8360
$\text{FeOH} + \text{HO}_2 = \text{Fe} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.0 \cdot 10^{10}$	45980

2.19. Изучение влияния добавки ТМФ на скорость распространения пламен смесей синтез-газа с воздухом

2.19.1. Измерение скорости распространение пламени синтез-газа с добавкой ТМФ

В качестве объекта исследования была выбрана смесь синтез-газа с воздухом при начальной температуре 298 ± 2 К и атмосферном давлении. Соотношение объёмных долей компонентов H_2 и CO составляло 5:95. Скорость распространения пламени измерялась с помощью горелки Маха-Хебра [246] методом площади полной поверхности пламени по теневому методу [269], аналогично тому, как это было сделано Линтерисом и Труетом [272]. Горелка представляет собой кварцевую трубку длиной 27 см сужением на конце (уменьшение площади поперечного сечения в 4.7 раза на длине 3 см) и диаметром выходного сопла 0.9 см. Контуру сопла был выбран таким образом, чтобы получить правильную конусообразную форму пламени. Скорость распространения пламени определялась из теневых изображений пламени, полученных с помощью цифровой фотокамеры (Рисунок 38).

Расход газов измерялся с помощью цифрового регулятора массового расхода газа, предварительно откалиброванного с помощью эталонного измерителя объема газов барабанного типа. Объемный расход горючей смеси составлял от 0.9 до 6.6 л/мин (н.у.). Триметилfosфат (ТМФ) (300 ± 25 ppm) вводился в горючую смесь при помощи барботера с жидким ТМФ, помещенного в термостат с температурой 22 ± 1 °C.

Полученные значения скорости пламён без добавки ТМФ были сопоставлены с

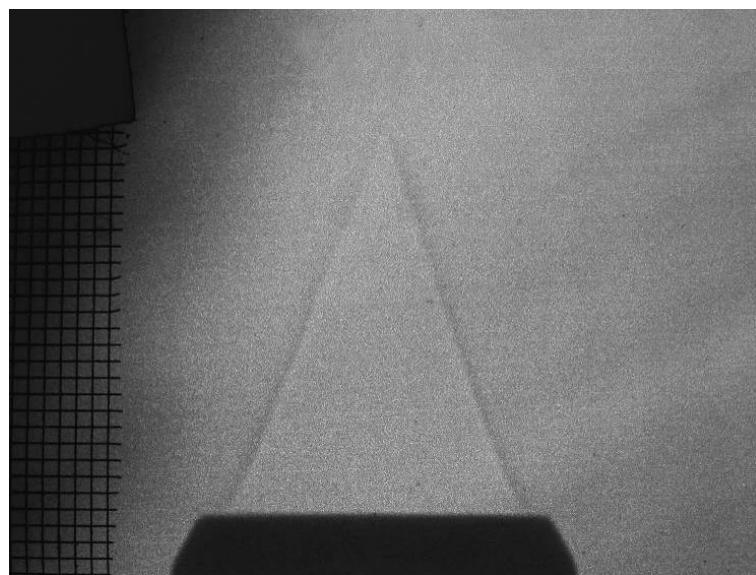


Рисунок 38. Теневое изображение конуса пламени на полупрозрачном экране, полученное с помощью цифровой фотокамеры. Слева показана масштабная сетка.

литературными данными [157-159, 273] (Рисунок 39). Максимальное расхождение между полученными в данной работе результатами и данными из работ [157-159] наблюдается в области богатых пламен и составляет около 8%. Таким образом, оцениваемая погрешность измерения скорости распространения в данной работе составляет $\pm 6\text{-}8\%$.

При оценке точности измерений скорости распространения пламен сингаза учитывали погрешность измерения объемного расхода горючей смеси (максимальная относительная погрешность составляет $\pm 0.6\%$) и погрешность измерения площади конуса пламени (максимальная относительная погрешность составляет $\pm 5\%$). Максимальная относительная погрешность измерения коэффициента избытка топлива составляет $\pm 1.4\%$.

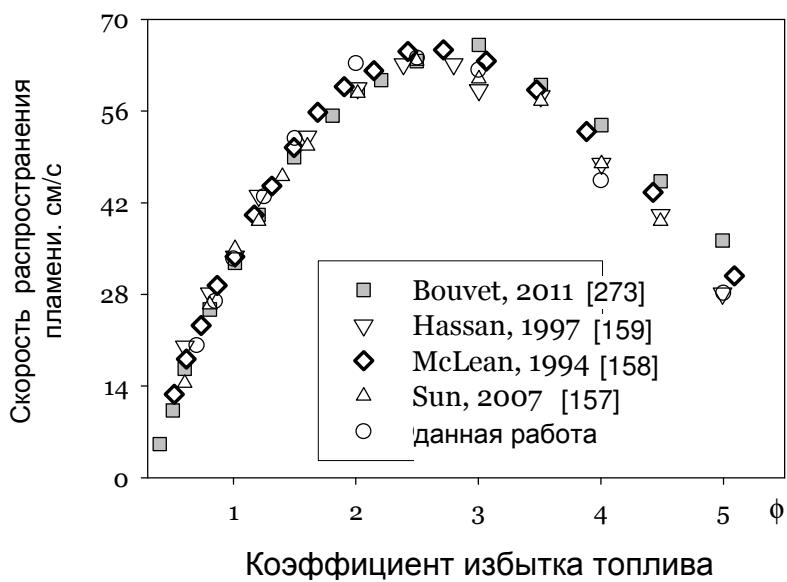


Рисунок 39. Измеренная в данной работе скорость распространения пламени смесей синтез-газ/воздух в сравнении с литературными данными из различных источников.

2.19.2. Методика моделирования скорости распространения и структуры пламени синтез-газа с добавкой ТМФ

Скорость распространения и структуры пламени синтез-газа с добавкой ТМФ при давлении 1 атм рассчитывалась с помощью механизма окисления синтез-газа [157] и механизма ингибиции горения пламен добавками ТМФ [89]. Профили скорости реакций образования основных радикалов в реакциях с фосфорсодержащими веществами и профили полных скоростей реакций в исследуемых пламенах были рассчитаны с помощью программы KINALC [274], являющейся постпроцессорной программой для выходных данных программы PREMIX [235, 238]. Так как для этого расчета необходим механизм, включающий только

необратимые реакции, исходные механизмы [157, 89] были преобразованы в формат набора необратимых реакций с помощью программы MECMOD [275]. Нужно отметить, что хотя скорость образования для отдельных реакций была рассчитана для случая их необратимого протекания, далее приведены данные для полной скорости реакции в случае ее обратимого протекания.

При расчете скорости распространения использованы параметры гладкости и ступенчатости профилей концентрации GRAD=0.1 и CURV < 0.2 во входном файле программы PREMIX. Эти величины обеспечивают расчет скорости распространения пламени, при которых ее величина не зависит от количества точек в расчетной сетке (требуется $\approx 200\text{-}250$). При всех расчетах принимается мультикомпонентная и термодиффузия, учитывается уравнение сохранения энергии (адиабатический случай).

2.20. Изучение влияния добавки труднолетучих антиприренов на структуру предварительно перемешанного $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламени

В данной работе изучалась структура предварительно перемешанного $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламени, стабилизированного на горелке Маха-Хебра при атмосферном давлении состава 9.18/15.54/75.28 (пламя №1) с добавками трифенилфосфиноксида ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$, ТФФО) и гексабромциклогексана ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_6$, ГБЦД) и без них, а также пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ состава 8.6/14.2/77.2 (пламя №2) без добавки и с добавкой бромистого этила ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, БЭ). Начальная температура горючей смеси составляла 368 К. Состав горючей смеси подбирался таким образом, чтобы конечная температура пламени была не выше 1700 °С, а коэффициент избытка топлива составлял $\phi \sim 1.2$. Выбор пламени с такой конечной температурой был обусловлен возможностью использования кварцевого зонда для отбора пробы из пламени. Горелка представляла кварцевую трубку с сужением на конце. Сужение предназначено для получения равномерного распределения скорости потока по сечению трубы на ее выходе и правильной формы конуса пламени (так называемая горелка Маха-Хебра, аналогичная использованной в [272]). Кварцевая трубка имеет длину 27 см и снабжена водяной рубашкой, соединенной с терmostатом. Коническое сужение на конце трубы обеспечивает уменьшение площади поперечного сечения в 4.7 раза на длине 3 см при выходном диаметре сопла горелки 1 см. Для удобства измерений ось горелки была наклонена на угол $\sim 45^\circ$ от оси симметрии конуса зонда. Это позволило проводить измерения профилей концентраций соединений в перпендикулярном к фронту пламени направлении. Концентрация добавок ТФФО, ГБЦД и БЭ в горючей смеси подбиралась таким образом, чтобы скорость распространения пламени при их введении уменьшалась достаточно слабо (не более чем в 1.2-1.8 раза). Концентрация добавки ингибиторов варьировалась изменением скорости его подачи в поток горючей смеси в виде паров. В случае ТФФО и ГБЦД использовался специальный испаритель, расположенный внутри корпуса горелки по ее оси. Испаритель представляет собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 3.6 мм, состоящую из двух секций. Каждая из секций снабжена отдельным нагревателем и термопарой для контроля температуры. Внутри трубы расположен поршень из фторопласта, который перемещался с помощью винтовой пары и шагового двигателя, находящихся снаружи горелки. Исследуемый антиприрен помещали в трубку и нагревали до температуры плавления. С помощью поршня расплав подавался во вторую секцию, температура которой составляла 300 °С или 220 °С (для ТФФО и ГБЦД соответственно), где антиприрен испарялся. Скорость испарения антиприрена во второй секции испарителя была выше скорости подачи расплава, поэтому его концентрация в газовой смеси определялась скоростью подачи расплава из

первой секции испарителя. Расстояние от второй секции испарителя до выходного отверстия сопла горелки подбиралось таким образом, чтобы обеспечить равномерное перемешивание паров или продуктов разложения вводимой добавки в потоке горючей смеси и минимизировать их осаждение на внутренних стенках горелки и составляло около 140 мм. Схема экспериментальной установки представлена на Рисунке 40. Потери антиpirена (для ТФФО и ГБЦД) внутри горелки определялись весовым методом в каждом эксперименте и составляли 4-16% от массы испаренного во второй секции испарителя антиpirена.

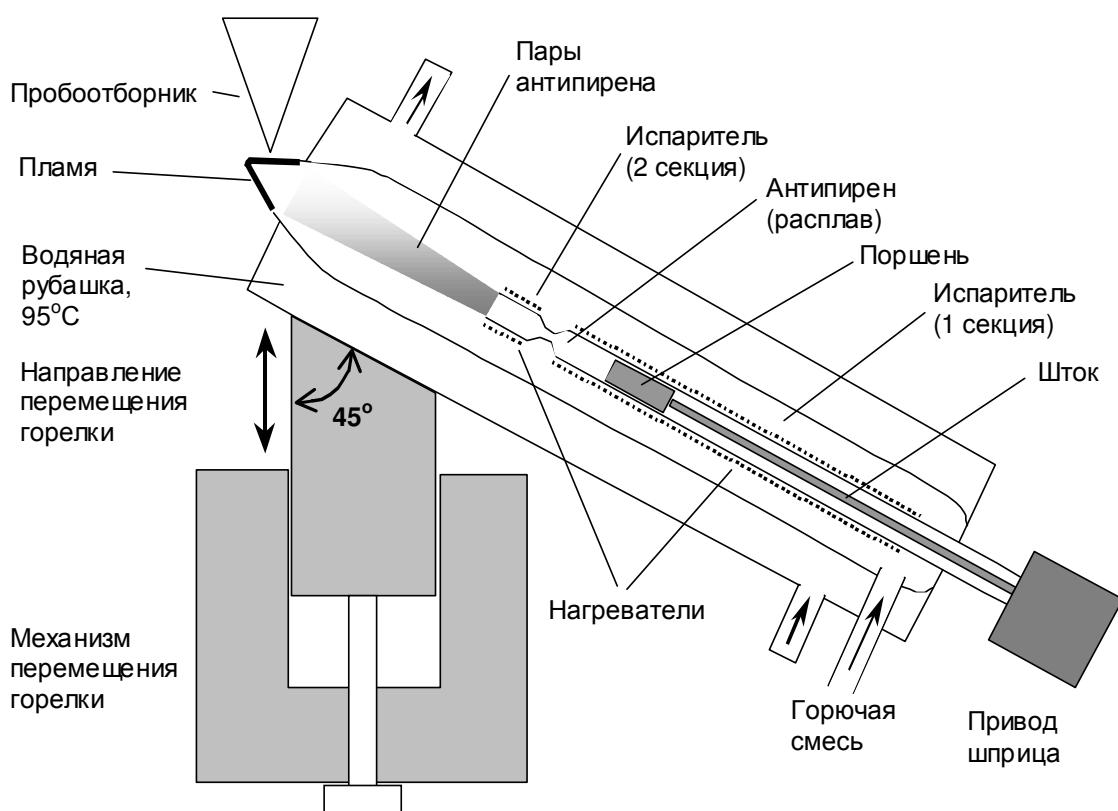


Рисунок 40. Схема установки для исследования структуры $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламени с добавками антиpirенов.

Для введения добавки БЭ, который является легкокипящей жидкостью ($T_{\text{кип}}=38.4^{\circ}\text{C}$), в горючую смесь использовали шприц с приводом от шагового двигателя. В этом случае БЭ подавался через тонкий металлический капилляр в нагретый поток горючей смеси на ее входе в горелку. Высота конуса пламени составляла около 10 мм и регулировалась изменением расхода горючей смеси. В эксперименте расход горючей смеси для пламени без добавки составлял около 36 $\text{см}^3/\text{сек}$ (при н.у.). При введении ингибитора в пламя уменьшалась нормальная скорость его распространения, что приводило к увеличению высоты конуса пламени. Чтобы геометрия конуса пламени без добавки и с добавкой ингибитора оставалась неизменной, при введении ингибитора расход горючей несколько уменьшали смеси до такой величины, чтобы достичь высоты конуса пламени около 10 мм. Поскольку фронт пламени практически соответствует фронту свободно

распространяющегося пламени, то расход горючей смеси несущественно влияет на его структуру.

Измерение распределения температуры как невозмущенного, так и возмущенного зондом пламени проводилось с помощью термопары (Pt–Pt+10%Rh) диаметром 0.02 мм, покрытой антикаталитическим слоем из SiO_2 толщиной ~0.005 мм. Конструкция термопары для предотвращения "провисания" ее рабочей части в пламени обеспечивает постоянное натяжение ее проволочек. Профили температуры в пламени с пробоотборником измерялись при расстоянии от термопары до кончика пробоотборника равном 0.25 мм. Положение спая термопары контролировалось с помощью катетометра с точностью ± 0.01 мм. Тепловые потери термопары на излучение учитывались по формуле, приведенной в [229]. Точность измерений температуры в пламени составляла ± 30 °С. Сравнение температур в возмущенном зондом и невозмущенном пламени без добавки антиприена показало, что введение зонда в пламя приводит к незначительному снижению температуры, находящемуся в пределах экспериментальной ошибки.

Профили концентраций веществ измерялись с помощью метода зондовой МПМС с мягкой ионизацией электронным ударом. Экспериментальная установка для исследования структуры пламен методом МПМС описана в [68]. Отбор пробы из пламени производился с помощью звукового кварцевого пробоотборника с диаметром отверстия 0.08 мм, толщиной стенок 0.05 мм и внутренним углом 40°. Высота конуса пробоотборника составляет ~20 мм. Горелка при этом располагалась под углом около 45° относительно вертикали таким образом, чтобы ось пробоотборника была перпендикулярна фронту пламени. Измерение профилей концентраций соединений в пламени проводилось с использованием перемещения горелки относительно неподвижной установки с помощью сканирующего механизма, обеспечивающего точность перемещения ± 0.01 мм. Квадрупольный масс-спектрометр с модернизированным ионным источником с мягкой ионизацией электронным ударом и малым разбросом электронов по энергии использовался для измерения масс-спектров пробы. При измерении интенсивностей пиков масс 1 (Н) и 17 (ОН) энергия ионизирующих электронов равнялась 16.2 эВ, при которой невозможно образование осколочных ионов с такими же массами из других компонентов пламени. Калибровочные коэффициенты для Н и ОН определялись путем сопоставления их конечных концентраций в зоне конечных продуктов горения без добавки, рассчитанных в приближении квазистационарного равновесия по трем "быстрым" реакциям ($\text{H}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{H}$; $\text{H}_2+\text{O}=\text{H}+\text{OH}$; $\text{O}_2+\text{H}=\text{OH}+\text{O}$) [226], с интенсивностями соответствующих пиков масс. Измерение интенсивностей пиков стабильных соединений (O_2 , CH_4 , H_2O) проводилось при энергии ионизирующих электронов 18-20 эВ. Коэффициенты чувствительности для этих соединений были определены из калибровок по индивидуальным соединениям и их смесям известного

состава. Для стабильных веществ ошибка измерения их концентрации составляет $\pm 2\%$, а для радикалов и других активных соединений - $\pm 25\%$,

Численное моделирование структуры пламени без добавки ингибиторов проводилось с использованием программного пакета PREMIX и CHEMKIN (SANDIA National Laboratories, USA) и кинетического механизма для горения пропано-кислородных пламен (77 соединений (H, O, C, N), 469 реакций) [89, 276], разработанного авторами совместно с группой профессора Ч. Вестброка (LLNL, USA). Этот механизм более точно описывает структуру и скорость распространения стехиометрического и богатого метано-воздушного пламени, чем некоторые другие известные механизмы. Этот механизм доступен на Веб-сайте [84].

ГЛАВА 3
ИНГИБИРОВАНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННЫХ
ПЛАМЕН ДОБАВКАМИ ФОС

3.1. Структура стабилизованных на плоской горелке пламен

3.1.1. $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$

В этой главе приведены результаты изучения структуры пламен смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ стабилизованных на плоской горелке при давлении 1 атм в близких к адиабатическим условиям. Исследования проводились совместно с Картошовой И.В. [249]. Близкие к адиабатическим условия стабилизации пламени достигались и контролировались с помощью метода баланса потока тепла [247, 248]. Данный метод обеспечивает высокую точность измерения скорости свободного распространения пламен (раздел 2.10), а также позволяет измерять структуру пламен в близких к адиабатическим условиям (раздел 2.11). Измерение химической структуры пламен (зависимость концентрации веществ в пламени от расстояния до поверхности горелки) проводилось с помощью автоматизированного масс-спектрометрического комплекса с молекулярно-пучковой системой отбора пробы. Основу этого комплекса составляет квадрупольный масс-спектрометр МС-7302, оснащенный модернизированным ионным источником с мягкой ионизацией электронным ударом. Отбор пробы из пламени производился коническим кварцевым пробоотборником с диаметром входного отверстия 0.1 мм и внутренним углом 40^0 . Профили температуры в пламени измерялись с помощью термопары Pt/Pt+10%Rh с диаметром проволочек 0.02 мм и покрытой антикатализитическим слоем из SiO_2 . Зондовые возмущения теплового распределения в пламени учитывались путем использования в качестве входных параметров для расчета профилей концентрации соединений измеренного в пламени в присутствии пробоотборника профиля температуры, а также путем смещения в направлении к поверхности горелки измеренных профилей концентраций соединений на величину, определенную по формуле (2.29).

3.1.1.1. Структура $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламен без добавок

Структура пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ была исследована для богатой ($D=7.7\%$, $\phi=2$), бедной ($D=20.9\%$, $\phi = 0.47$) и околостихиометрической ($D=9\%$, $\phi = 1.1$) горючей смеси (Таблица 11).

Скорость распространения пламен измерялась методом баланса потока тепла на поверхности горелки и рассчитывались с использованием трех различных механизмов горения водорода.

Скорости потоков газов для околостехиометрической и богатой смесей ($\phi = 1.1$ и 2.0) устанавливали немного ниже скорости свободного распространения этих пламен, измеренных методом баланса потока тепла на данной горелке. Для околостехиометрического пламени ($\phi = 1.1$) при измеренной скорости свободного распространения 46.7 см/с в эксперименте устанавливали скорость потока смеси равную 42.5 см/с. Для бедной смеси ($\phi = 0.47$) из-за образования ячеек в пламени скорость ее потока устанавливали на 40% меньше скорости свободного распространения.

Таблица 11. Состав горючих смесей $H_2/O_2/N_2$ пламен и условия эксперимента

Состав горючей смеси и условия эксперимента	Богатое пламя	Околостехиометрическое (калибровочное) пламя	Бедное пламя
$\varphi = \frac{\frac{C_{H_2}}{C_{O_2}}}{\frac{C_{H_2}^{cmex}}{C_{O_2}^{cmex}}}$	2	1.1	0.47
$D = \frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + C_{N_2}} \cdot 100\%$	7.7	9	20.9
[H ₂]	0.2355	0.1653	0.1642
[O ₂]	0.0589	0.0751	0.1747
[N ₂]	0.7056	0.7596	0.6611
Скорость газа на поверхности горелки в эксперименте, см/с	43.2	42.5	34.24
Измеренная скорость распространения пламени, см/с	44.2	46.7	55
Скорость распространения пламени, рассчитанная по механизму Курана [244], см/с	39.6	34.1	36.2
Скорость распространения пламени, рассчитанная по механизму Коннова [245], см/с	46.1	38.3	35.45
Скорость распространения пламени, рассчитанная по механизму GRI 3.0 [228], см/с	29.6	31.3	30.6

3.1.1.2. Структура пламени $H_2/O_2/N_2$ с $D=9\%$ $\phi=1.1$. Калибровка масс-спектрометра по концентрации атомов Н и радикалов OH.

Профиль температуры

На Рисунке 41 приведены измеренные профили температуры в пламени $H_2/O_2/N_2$ ($D=9\%$, $\phi = 1.1$), а также рассчитанные с помощью трех химико-кинетических механизмов: Куррана [244], Коннова [245] и GRI 3.0 [228]. Как видно из этого рисунка, результаты моделирования по трем различным механизмам практически совпадают между собой и в невозмущенном пламени хорошо согласуются с экспериментом. Это подтверждает, что пламя действительно находится в близких к адиабатическим условиям. Как было упомянуто выше, пробоотборник возмущает химическую и тепловую структуру пламен (см. раздел 2.11), поэтому для количественного учета возмущений были измерены профили температуры на расстоянии 0.2 мм от пробоотборника. Как видно из Рисунка 41, введение пробоотборника в пламя приводит к сдвигу положения максимального градиента на профиле температуры на величину ~0.2 мм, а также к уменьшению конечной температуры пламени на 40 К. Измеренный в присутствии пробоотборника профиль температуры использовался в качестве входного параметра в расчетах структуры пламени.

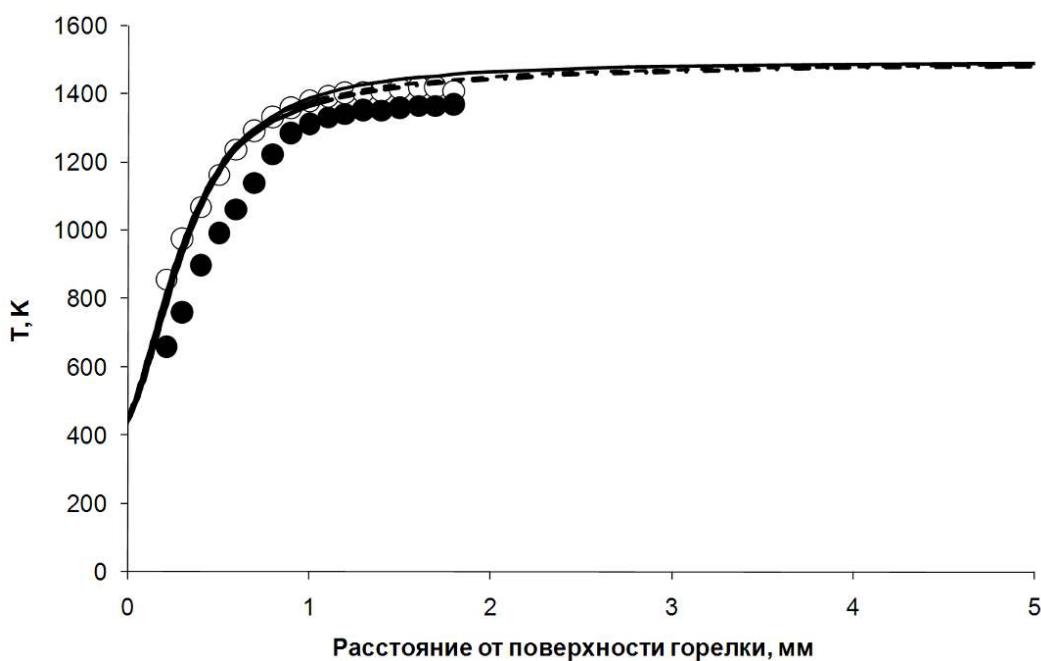


Рисунок 41. Профиль температуры в пламени смеси $H_2/O_2/N_2$ с $D=9\%$, $\phi = 1.1$. Линии – моделирование свободно распространяющегося пламени с помощью механизма Куррана [244] (сплошная), Коннова [245] (штрихпунктирная) и GRI 3.0 [228] (пунктирная линия); темные символы – измерения в пламени без пробоотборника; светлые символы – измерения в присутствии пробоотборника (расстояние между термопарой и пробоотборником - 0.2 мм).

Концентрация стабильных компонентов пламени

На Рисунке 42 показаны измеренные профили концентрации стабильных соединений H_2 , O_2 и H_2O , а также рассчитанные по трем различным механизмам. Можно видеть, что результаты расчетов хорошо совпадают с экспериментом. Вблизи поверхности горелки наблюдаются небольшое расхождение между экспериментом и расчетами для профиля концентрации H_2O , которые связаны с изменением коэффициента чувствительности для этого вещества с ростом температуры в пламени. Такое изменение коэффициента чувствительности для H_2O связано с образованием кластеров из молекул воды в молекулярном пучке. Поэтому завышенная концентрация H_2O вблизи поверхности горелки связана с погрешностью определения коэффициента чувствительности для этого соединения.

С целью определения калибровочных коэффициентов масс-спектрометра по концентрации атомов H , O и радикалов OH , в калибровочном пламени методом газовой хроматографии была определена концентрация H_2 . Отбор пробы проводили в зоне пламени на расстоянии 2.5 мм от горелки. Продукты горения отбирали с помощью "звукового" кварцевого зонда в откаченную до 1 торр колбу до момента достижения в ней давления 301 торр. Пары H_2O из отбираемой пробы вымораживали с помощью расположенной между зондом и колбой азотной ловушки. После достижения давления в колбе 301 торр, пробу разбавляли азотом до давления 756 торр. Мольная доля водорода в отобранной пробе, измеренная методом газовой хроматографии, составила 0.0177 (светлый ромб на Рисунке 42).

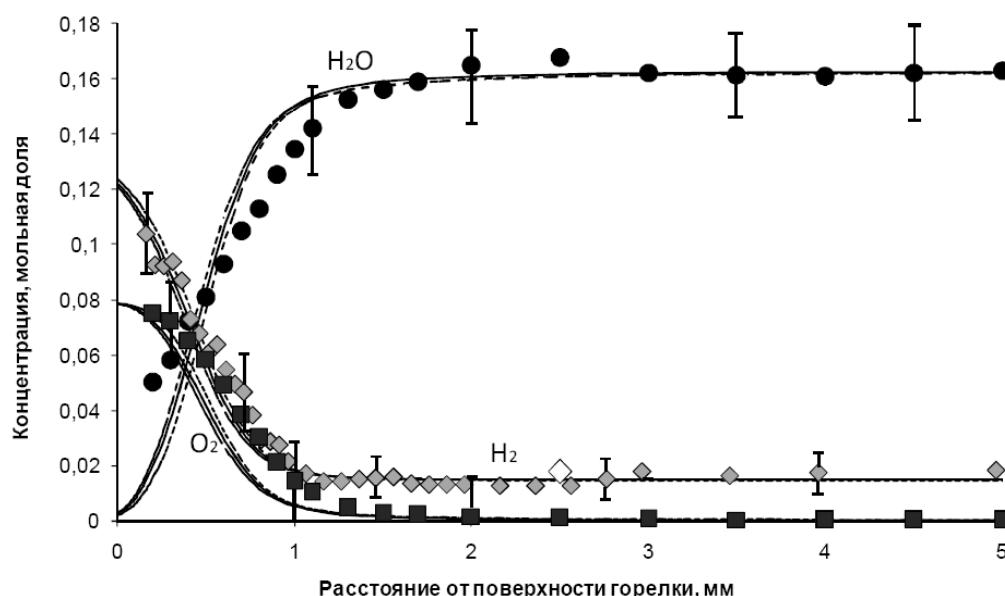


Рисунок 42. Профили концентраций O_2 , H_2 и H_2O в пламени смеси $H_2/O_2/N_2$, с $D=9\%$ и $\phi = 1.1$. Линии – моделирование по измеренному под кончиком пробоотборника профилю температуры с использованием механизмов Куррана [244] (сплошная линия), Коннова [245] (штрихпунктирная линия) и GRI 3.0 [228] (пунктирная линия); темные символы – результаты измерения методом МПМС, с учетом сдвига по формуле (2.29); светлые символы – результаты измерения концентрации H_2 газохроматографическим методом.

Калибровка масс-спектрометра по концентрации Н и OH

Коэффициенты чувствительности установки для измерения концентрации Н и OH были определены по методу детального равновесия (раздел 2.5.3) с использованием экспериментальных данных по профилям температуры и концентрации H₂, O₂, H₂O в пламени.

Сравнение результатов расчета квазистационарных концентраций атомов Н (а), О (б) и радикала OH (в) с данными численного моделирования по механизму Куррана [244] показало, что квазистационарное равновесие не полностью достигается (Рисунок 43), различие составляет около 50%. Поэтому при расчете калибровочных коэффициентов этот эффект учитывался введением в формулу поправочных коэффициентов γ_H и γ_{OH} . Результаты расчета калибровочных коэффициентов для Н и OH представлены в Таблице 12. В этой таблице представлены результаты измерений температуры пламени, концентраций стабильных компонентов (H₂, O₂, H₂O) и интенсивности пиков Н и OH, а также интенсивности реперного пика масс для Ar, для шести различных расстояний от поверхности горелки.

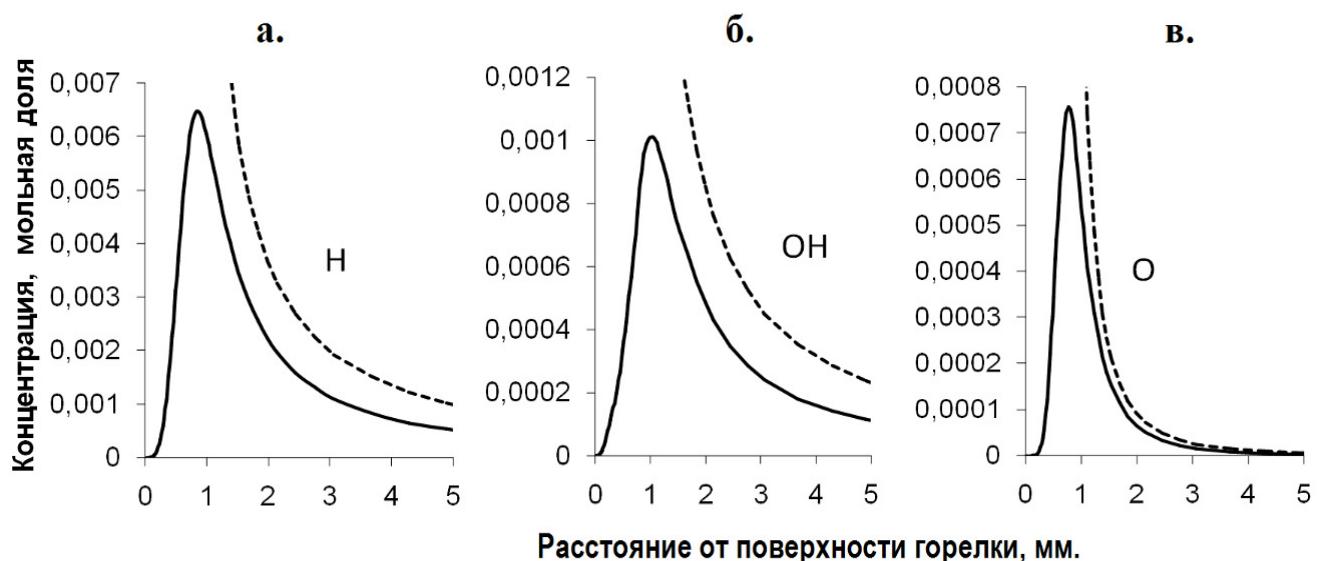


Рисунок 43. Концентрация Н (а), О (б) и OH (в) в пламени смеси H₂/O₂/N₂, D=9%, φ =1.1. Сплошные линии – моделирование с помощью механизма Куррана [244]; пунктирные линии – расчет по детальному равновесию.

Таблица 12. Расчет калибровочных коэффициентов для Н и ОН

Параметр	Расстояние от поверхности горелки, мм					
	2.5	3	3.5	4	4.5	5
T, K	1366	1366	1366	1366	1366	1366
C _{H2} ^{эксп}	0.0177	0.0177	0.0177	0.0177	0.0177	0.0177
C _{O2} ^{эксп}	0.00097	0.0005	0.00039	0.00014	0.00021	0.0001
C _{H2O} ^{эксп}	0.1678	0.162	0.1615	0.161	0.162	0.163
I _H	100	77	62	53	43	35
I _{OH}	76	73	66	54	48	33
I _{Ar}	4655	5031	5288	5317	5259	5220
I _H /I _{Ar}	0.0214	0.0153	0.0117	0.0099	0.0081	0.00670
I _{OH} /I _{Ar}	0.01637	0.0145	0.0124	0.0101	0.0091	0.00632
K ₁	57.26	57.26	57.26	57.26	57.26	57.26
K ₂	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
K ₃	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037
C _H ^{кваз}	5.08·10 ⁻³	3.78·10 ⁻³	3.35·10 ⁻³	2.01·10 ⁻³	2.45·10 ⁻³	1.68·10 ⁻³
C _O ^{кваз}	2.16·10 ⁻⁴	1.15·10 ⁻⁴	9.03·10 ⁻⁵	3.25·10 ⁻⁵	4.85·10 ⁻⁵	2.29·10 ⁻⁵
C _{OH} ^{кваз}	8.41·10 ⁻⁴	6.04·10 ⁻⁴	5.33·10 ⁻⁴	3.20·10 ⁻⁴	3.91·10 ⁻⁴	2.70·10 ⁻⁴
$\gamma_H = \frac{C_H^{МОД}}{C_H^{КВАЗ}}$	0.663	0.570	0.550	0.540	0.530	0.520
$\gamma_{OH} = \frac{C_{OH}^{МОД}}{C_{OH}^{КВАЗ}}$	0.554	0.535	0.510	0.500	0.490	0.490
$k_H = \gamma_H \cdot \frac{C_H^{КВАЗ}}{\left(\frac{I_H}{I_{Ar}} \right)}$	1.57·10 ⁻¹	1.41·10 ⁻¹	1.57·10 ⁻¹	1.09·10 ⁻¹	1.59·10 ⁻¹	1.30·10 ⁻¹
$k_{OH} = \gamma_{OH} \cdot \frac{C_{OH}^{КВАЗ}}{\left(\frac{I_{OH}}{I_{Ar}} \right)}$	2.86·10 ⁻²	2.23·10 ⁻²	2.18·10 ⁻²	1.57·10 ⁻²	2.10·10 ⁻²	2.09·10 ⁻²

В результате этих расчетов были вычислены калибровочные коэффициенты для Н и ОН на 6 различных расстояниях от поверхности горелки, средние величины которых составляют:

$$k_H=0.14$$

$$k_{OH}=0.022$$

Таким образом, концентрация атомов Н радикалов OH определялась как:

$$C_H = k_H \cdot \frac{I_H}{I_{Ar}} \quad C_{OH} = k_{OH} \cdot \frac{I_{OH}}{I_{Ar}}$$

Концентрация Н и OH

На Рисунке 44 показаны измеренные профили концентрации Н и OH в калибровочном пламени в сопоставлении с результатами расчетов. Из Рисунка 44 видно, что экспериментальные данные с хорошей точностью согласуются с результатами моделирования. Результаты расчетов с помощью трех различных механизмов предсказывают максимум концентрации Н и OH в пламени на расстоянии ~0.8 и ~1 мм от поверхности горелки и эти положения хорошо согласуются с экспериментом. Измеренная максимальная концентрация Н и OH составляет $5.4 \cdot 10^{-3}$ и $6.8 \cdot 10^{-4}$, соответственно, что меньше предсказанных моделью величин на 20-45%. Эти расхождения не превышают величину ошибки измерений концентраций для Н и OH. Из этого следует, что с учетом точности определения калибровочных коэффициентов, полученные коэффициенты чувствительности для Н и OH могут быть использованы при экспериментальном измерении концентраций этих радикалов в пламенах другого состава.



Рисунок 44. Профили концентраций Н и OH в пламени смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ D=9% $\phi=1.1$. Линии – моделирование по измеренному под кончиком пробоотборника профилю температуры с использованием механизмов Куррана [244] (сплошная линия), Коннова [245] (птихпунктирная линия) и GRI 3.0 [228] (пунктирная линия); символы – результаты измерения методом МИМС, с учетом сдвига по формуле (2.29).

3.1.1.3. Структура $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламени D=7.7% $\phi = 2$

Результаты измерения структуры пламени богатой смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ со степенью разбавления D=7.7% и $\phi = 2$ показали, что расчеты по трем механизмам удовлетворительно согласуются с измеренным в пламени без пробоотборника профилем температуры (Рисунок 45). Величина сдвига профиля температуры при введении пробоотборника в пламя по сравнению с невозмущенным профилем составляет ~ 0.4 мм, а уменьшение конечной температуры пламени составляет ~ 35 К.



Рисунок 45. Профиль температуры в пламени смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, D=7.7%, $\phi = 2$. Линии – моделирование свободно распространяющегося пламени с помощью механизмов Куррана [244] (сплошная линия), Коннова [245] (пунктирно-пунктирная линия) и GRI 3.0 [228] (пунктирная линия); темные символы – измерения в невозмущенном пламени в отсутствие пробоотборника; светлые символы – измерения в присутствии пробоотборника (расстояние между термопарой и пробоотборником - 0.2 мм).

Измеренные профили концентраций для H_2 , O_2 , H_2O и H в сопоставлении с результатами расчетов приведены на Рисунке 46 и Рисунке 47. Концентрация радикала OH в богатом пламени достаточно мала и поэтому измерить ее с достаточной точностью не удалось. Как следует из представленных на Рисунках 46 и 47 данных, в богатом пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ имеет место удовлетворительное согласие результатов измерений с расчетом. Различие между

результатами измерений и расчетов для величины максимальной концентрации Н в этом пламени составляет 18-30%, что находится в пределах ошибки измерений.

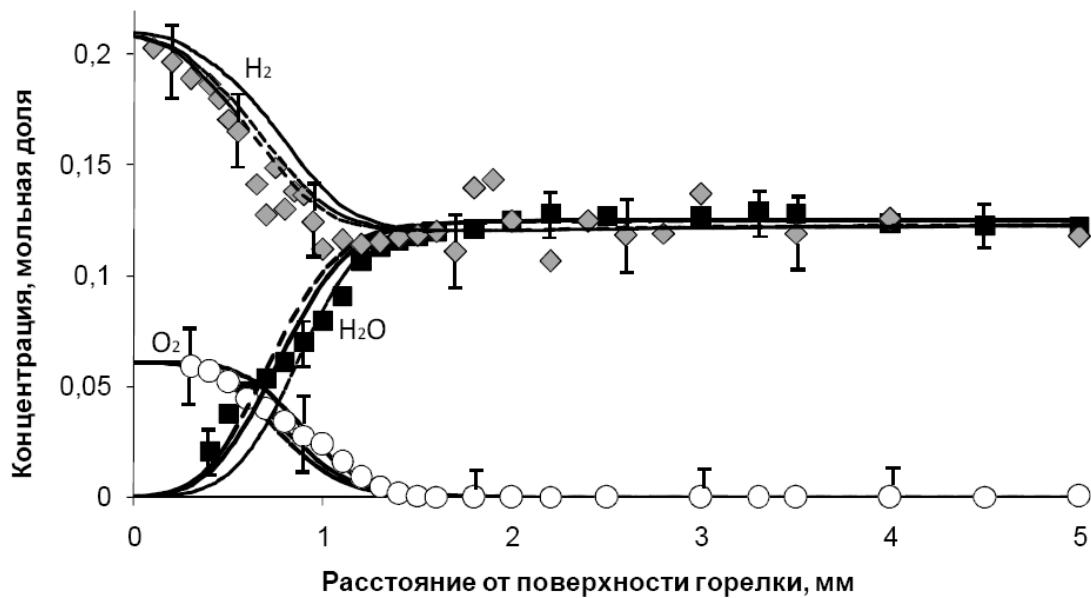


Рисунок 46. Профили концентраций H_2 , O_2 и H_2O в пламени смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, $D=7.7\%$, $\phi = 2$. Линии – моделирование по измеренному под кончиком пробоотборника профилю температуры с использованием механизмов Куррана [244] (сплошная линия), Коннова [245] (штрихпунктирная линия) и GRI 3.0 [228] (пунктирная линия); символы – результаты измерения методом МПМС, с учетом сдвига по формуле (2.29).

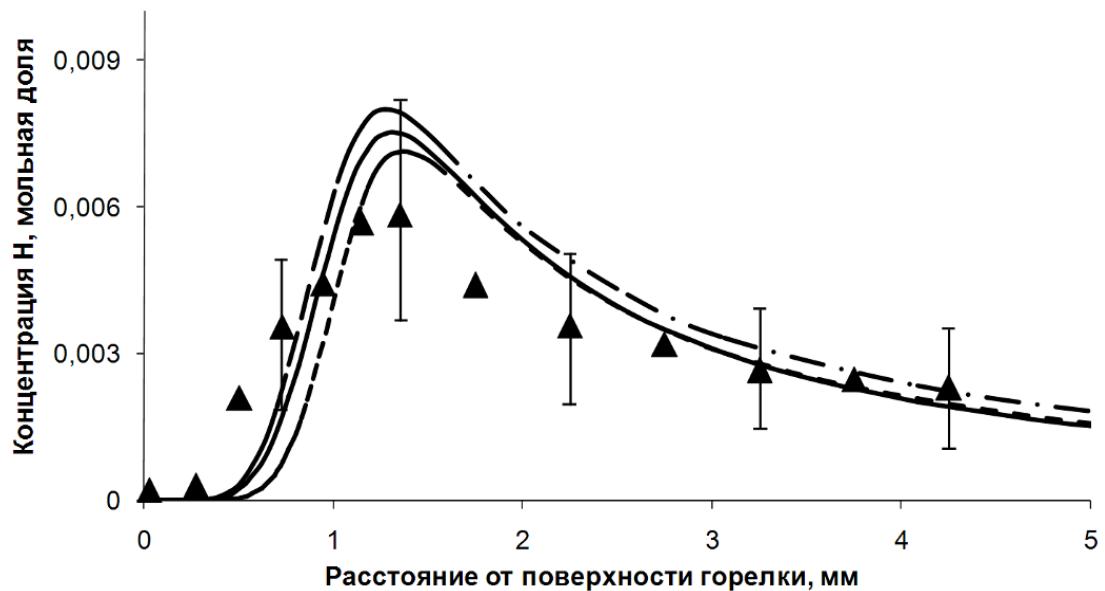


Рисунок 47. Профили концентрации Н в пламени смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, $D=7.7\%$, $\phi = 2$. Линии – моделирование по измеренному под кончиком пробоотборника профилю температуры с использованием механизмов Куррана [244] (сплошная линия), Коннова [245] (штрихпунктирная линия) и GRI 3.0 [228] (пунктирная линия); символы – результаты измерения методом МИМС, с учетом сдвига по формуле (2.29).

3.1.1.4. Структура H₂/O₂/N₂ пламени D=20.9% φ =0.47

Профили концентрации соединений в пламени бедной ($\phi=0.47$) смеси H₂/O₂/N₂ с коэффициентом разбавления D=20.9% представлены на Рисунках 48 и 49. Величина измеренной максимальной концентрации OH в этом пламени на ~30% меньше рассчитанной и составляет $2.0 \cdot 10^{-3}$.

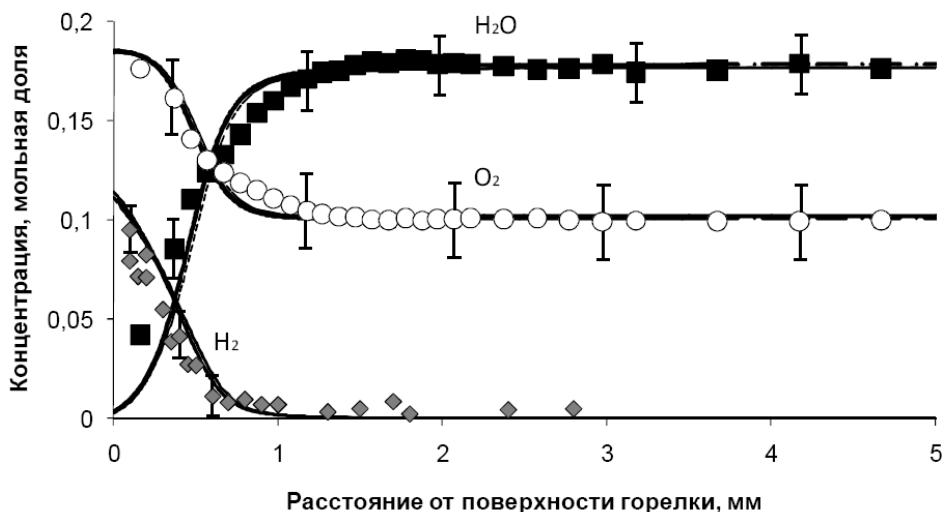


Рисунок 48. Профили концентраций H₂, O₂ и H₂O в пламени смеси H₂/O₂/N₂, D=20.9%, $\phi =0.47$. Линии – моделирование по измеренному под кончиком пробоотборника профилю температуры с помощью механизмов Куррана [244] (сплошная линия), Кошова [245] (штрихпунктирная линия) и GRI 3.0 [228] (пунктирная линия); символы – результаты измерения методом МПМС, с учетом сдвига по формуле (2.29).

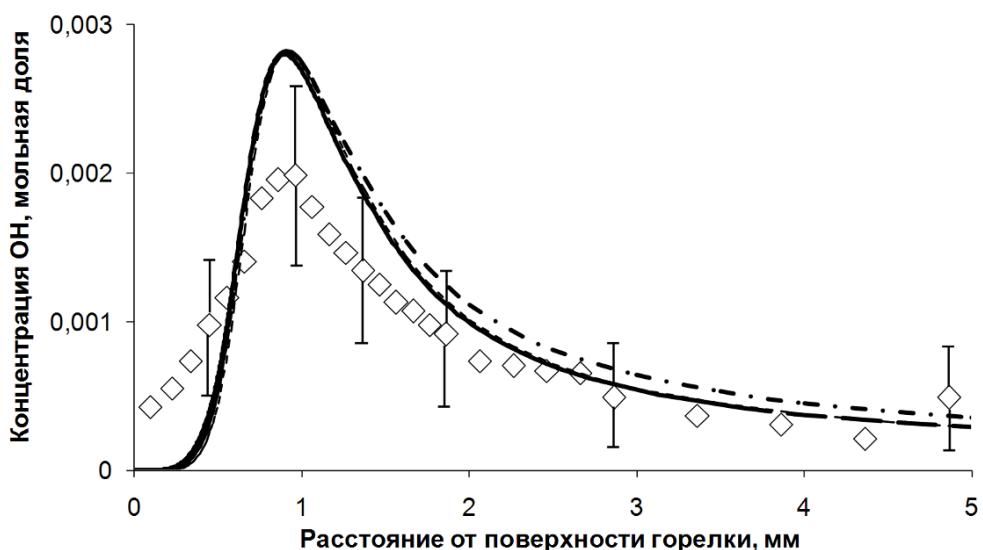


Рисунок 49. Профили концентрации OH в пламени смеси H₂/O₂/N₂, D=20.9%, $\phi =0.47$. Линии – моделирование по измеренному под кончиком пробоотборника температурному профилю с помощью механизмов Куррана [244] (сплошная линия), Кошова [245] (штрихпунктирная линия) и GRI 3.0 [228] (пунктирная линия); символы – результаты измерения методом МПМС, с учетом сдвига по формуле (2.29).

3.1.1.5. Структура пламени $H_2/O_2/N_2$ D=9 % $\phi=1.6$ с добавкой 0.04 % ТМФ. Проверка модернизированного механизма ингибиования пламен добавками ТМФ

В пламени смеси $H_2/O_2/N_2$ ($\phi = 1.6$, D=9%) с добавкой 0.04% ТМФ изучено распределение температуры и концентрации O_2 , H_2O , атомов H радикалов OH, а также измерены профили концентрации ТМФ и основных продуктов его деструкции – HOPO и PO. Численное моделирование профилей концентраций веществ в пламени выполнено с использованием модернизированного **механизма 1** (раздел 2.8.5, Таблица 7), с измененными кинетическими параметрами трех реакций: $PO(OCH_3)_3 + H \rightleftharpoons PO(OCH_3)_2(OCH_2) + H_2$, $PO(OCH_3)_2(OCH_2) \rightleftharpoons PO(OCH_3)_2 + CH_2O$, $PO(OCH_3)_2(OCH_2) + O \rightleftharpoons PO(OCH_3)_2O + CH_2O$ (раздел 3.2.3, Таблица 18).

На Рисунке 50 представлены измеренные профили концентраций стабильных веществ – O_2 , H_2O , ТМФ и данные расчетов по исходному и модернизированному механизму 1. Приведенные на Рисунке 50 результаты показывают, что модель удовлетворительно описывает эксперимент. Изменения констант скорости трех реакций с участием ТМФ и первичных продуктов его реакций (указанных ниже разделе 3.2.3 в Таблице 18) в расчетах привели к уширению зоны расходования ТМФ на 20-30%.

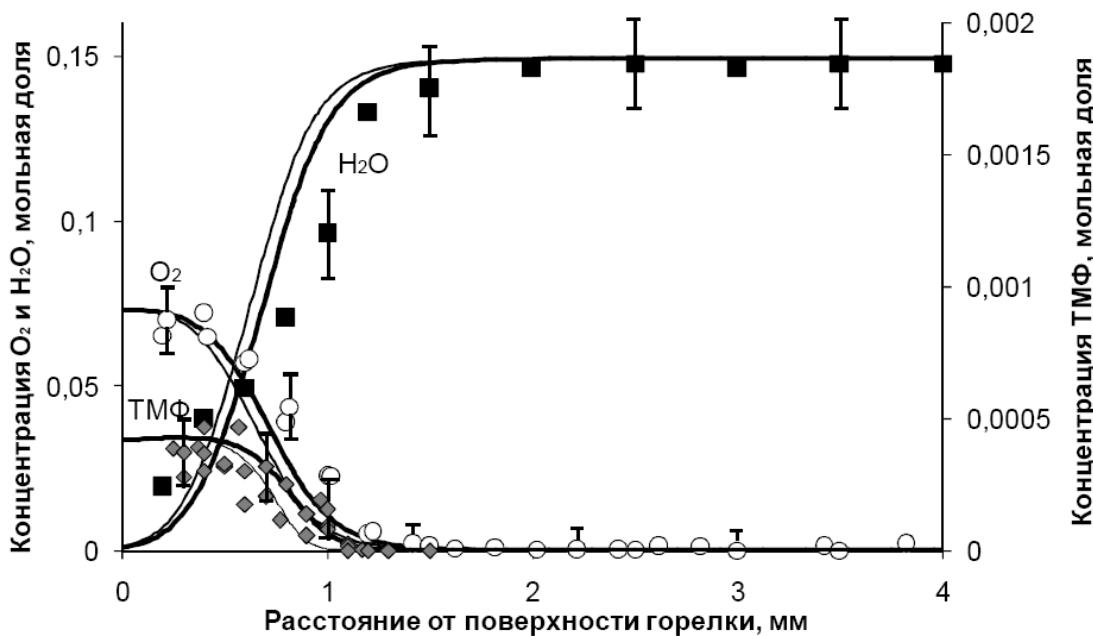


Рисунок 50. Профили концентраций H_2O , O_2 и ТМФ в пламени смеси $H_2/O_2/N_2$ D=9%, $\phi = 1.6$ с добавкой 0.04 % ТМФ. Линии – моделирование по измеренному под кончиком пробоотборника температурному профилю с использованием исходного механизма 1 (тонкая линия), и того же механизма 1 с измененными константами скоростей трех реакций (жирная линия); символы – результаты измерения методом МИИС, с учетом сдвига по формуле (2.29).

Изменение констант скорости трех вышеуказанных реакций (раздел 3.2.3, Таблица 18) не повлияло на форму профилей концентрации Н и OH, однако уменьшило их максимальную рассчитанную концентрацию на ~10 % и ~5 %, соответственно (Рисунок 51).

На Рисунке 52 приведены профили концентраций конечных фосфорсодержащих продуктов горения ТМФ в пламени с его добавкой, которые удалось идентифицировать и измерить. Из представленных данных видно, что основными фосфорсодержащими продуктами превращения ТМФ в конечной зоне пламени (2-15 мм от поверхности горелки) являются РО и НОРО. В зоне основных реакций наблюдается достаточно резкий рост концентрации РО. Его максимальная концентрация наблюдается на расстоянии 2 мм от поверхности горелки. В зоне конечных продуктов горения его концентрация постепенно уменьшается. На расстоянии 6-8 мм от горелки концентрация РО практически близка к нулю. Полученные профили концентраций НОРО и РО показывают, что в пламени наблюдается их взаимное превращение. Элементный баланс по атому фосфора в зоне 1-15 мм от поверхности горелки также косвенно подтверждает это наблюдение. Профиль концентрации НОРО в зоне химических реакций на расстоянии 1.5 мм от поверхности горелки имеет хорошо заметный максимум, затем его концентрация немного уменьшается и далее в конечной зоне пламени снова монотонно возрастает. На расстоянии 13-14 мм от поверхности горелки концентрация

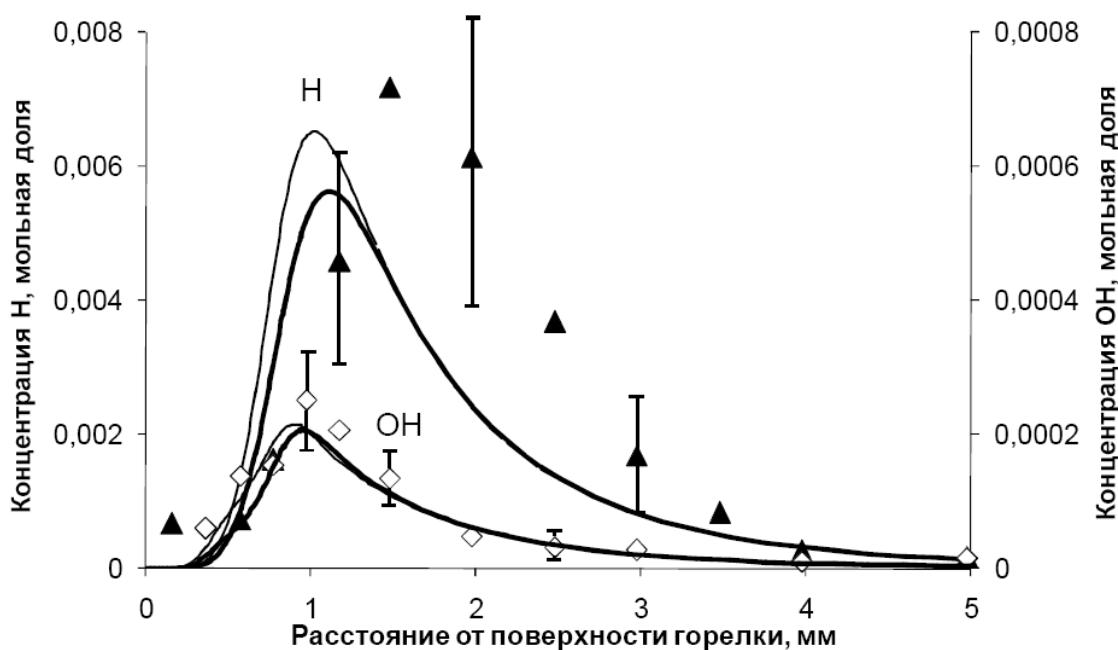


Рисунок 51. Профили концентраций Н и OH в пламени смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ D=9%, $\phi=1.6$ с добавкой 0.04 % ТМФ. Линии – моделирование по измеренному под кончиком пробоотборника температурному профилю с использованием исходного механизма 1 (тонкая линия), и того же механизма 1 с измененными константами скоростей трех реакций (жирная линия); символы – результаты измерения методом МИИС, с учетом сдвига по формуле (2.29).

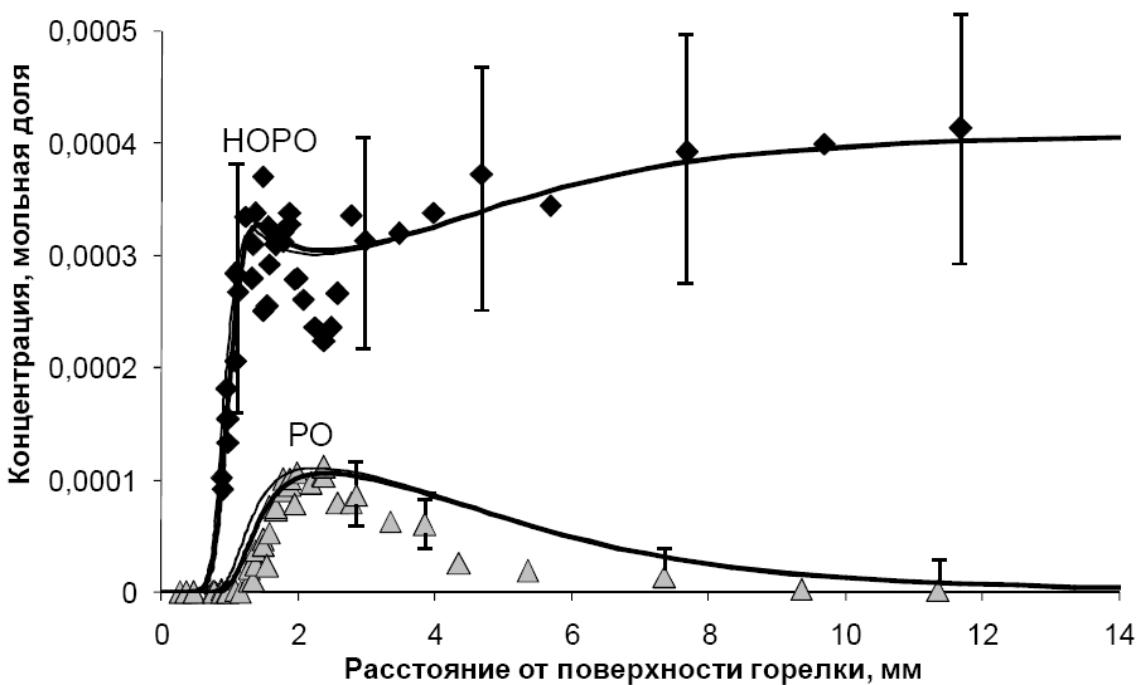


Рисунок 52. Профили концентраций РО и НОРО в пламени смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ D=9%, $\phi = 1.6$ с добавкой 0.04 % ТМФ. Линии – моделирование по измеренному под кончиком пробоотборника температурному профилю с использованием исходного механизма 1 (тонкая линия), и того же механизма 1 с измененными константами скоростей трех реакций (жирная линия); символы – результаты измерения методом МПМС, с учетом сдвига по формуле (2.29).

НОРО близка к термодинамически равновесной. Это согласуется с результатами для богатых пламен $\text{CH}_4/\text{ воздух}$ и $\text{C}_3\text{H}_8/\text{ воздух}$ с добавкой ТМФ, в которых основным конечным продуктом окисления ТМФ является НОРО [251].

Таким образом, на основе сопоставления результатов исследования химической структуры и скорости распространения пламен смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (раздел 3.2.1) с добавкой ТМФ можно заключить, что уточнение констант скоростей трех реакций первичных превращений ТМФ позволило добиться улучшения согласия результатов расчета скорости горения и структуры пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой ТМФ с экспериментальными данными.

3.1.1.6. Структура $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламени с добавкой $\text{Fe}(\text{CO}_5)$

На Рисунке 53 показаны измеренные и рассчитанные профили температуры в пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (0.236/0.107/0.657) с коэффициентом избытка горючего $\phi = [\text{H}_2]/[\text{H}_2]_{\text{стехиом.}} = 1.1$ без добавки и с добавкой 0.01 % об. $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Как видно из Рисунка 53, в зоне конечных продуктов

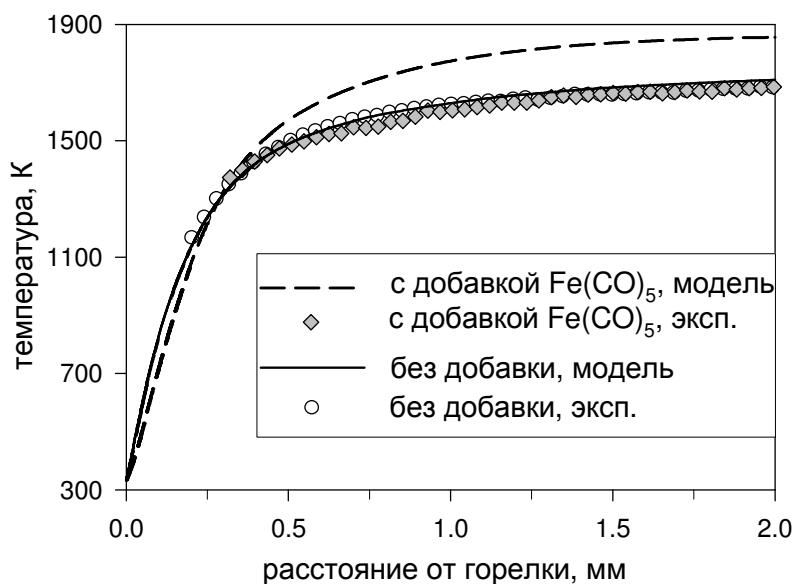


Рисунок 53. Профили температуры в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (0.236/0.107/0.657) $\phi=1.1$ с добавкой 0.01% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и без добавки, полученные экспериментально и с помощью моделирования.

горения (на 1-2 мм от поверхности горелки) измеренная и рассчитанная температуры пламени без добавки практически совпадают.

Однако, для пламени с добавкой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ моделирование предсказывает завышенную на 150 К температуру в зоне конечных продуктов, что может быть связано с уменьшением отвода тепла в горелку из зоны реакций. По результатам экспериментов видно, что при введении в пламя добавки пентакарбонила железа температура в зоне конечных продуктов не изменяется. Градиент температуры у горелки уменьшается, т.к. добавка $\text{Fe}(\text{CO})_5$ снижает скорость свободного распространения пламени, в результате чего фронт пламени отдаляется от поверхности горелки. Также причиной наблюдаемого различия измеренной и рассчитанной конечной температуры пламени с добавкой может быть как несовершенство используемого механизма превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ так и погрешности измерения температуры пламени. В течение эксперимента защитное покрытие термопары претерпевает изменения из-за взаимодействия с продуктами горения $\text{Fe}(\text{CO})_5$, что может приводить к ошибке определения температурной поправки на теплопотери термопары за счет изменения коэффициента теплового излучения защитного покрытия. Однако, как показали проведенные оценки, возможное увеличение коэффициента теплового излучения защитного покрытия термопары до $\epsilon=1$ (для покрытия Ceramobond 569 $\epsilon=0.84$ [271]) приведет к увеличению конечной температуры пламени всего на 10-20 К. Таким образом, одной из возможных причин расхождения результатов измерения температуры пламени с добавкой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в зоне конечных продуктов

горения с результатами моделирования может быть несовершенство используемого механизма реакций.

Для оценки величины тепловых возмущений, вносимых пробоотборником в пламя, были измерены профили температуры на расстоянии 0.2 мм от отверстия кварцевого пробоотборника. Полученный профиль температуры в пределах ошибки измерения совпал с профилем, измеренным в отсутствии пробоотборника (Рисунок 53). Следовательно, пробоотборник в данных условиях экспериментов слабо влияет на распределение температуры в пламени, что связано с достаточно высокой скоростью набегающего на пробоотборник потока горючей смеси ($U=107$ см/с при 60°C). Так как тепловые возмущения, вносимые пробоотборником, согласно полученным данным достаточно малы, то при моделировании химической структуры пламени профиль температуры рассчитывался программой PREMIX из условия сохранения энергии.

На Рисунке 54 представлены измеренные профили концентраций основных стабильных компонентов O_2 , H_2 и H_2O в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ без добавки (Рисунок 54 (а)) и с добавкой 0.023% (по объему) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, а также результаты численного моделирования (Рисунок 54(б)). Измеренные профили концентраций приведены с учетом газодинамического сдвига (максимальная его величина составляет 0.1 мм по направлению к горелке) вызванного возмущением потока газов пробоотборником [277]. Введение в пламя добавки $\text{Fe}(\text{CO})_5$ приводит к смещению концентрационных профилей стабильных соединений от поверхности горелки примерно на 0.25 мм, которое было оценено в зоне пламени с максимальным градиентом концентрации H_2O . На Рисунке 54(б) пунктирной линией показан профиль концентрации H_2O в пламени без добавки. Это однозначно свидетельствует об уменьшении скорости распространения пламени, т.е. об ингибирующем действии добавки. Данные эксперимента находятся в удовлетворительном согласии с результатами расчета, следовательно, используемый механизм реакций удовлетворительно предсказывает распределение концентраций основных стабильных соединений в исследуемом пламени.

На Рисунке 55 приведены рассчитанные профили концентраций железосодержащих соединений в пламени с добавкой 0.01 % об. $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Концентрация FeOOH и FeH мала, поэтому профили данных соединений не приведены на этом рисунке. Из приведённых на Рисунке 55 данных видно, что расходование $\text{Fe}(\text{CO})_5$ происходит в достаточно узкой реакционной зоне, расположенной на расстоянии 0.2-0.3 мм от поверхности горелки, с образованием FeO_2 , FeOH , Fe , FeO и Fe(OH)_2 . Концентрация этих железосодержащих продуктов существенно меняется в зоне пламени, при этом основным железосодержащим соединением в зоне конечных продуктов горения в пламени с данным стехиометрическим составом является гидроксид железа Fe(OH)_2 . Интересной особенностью результатов

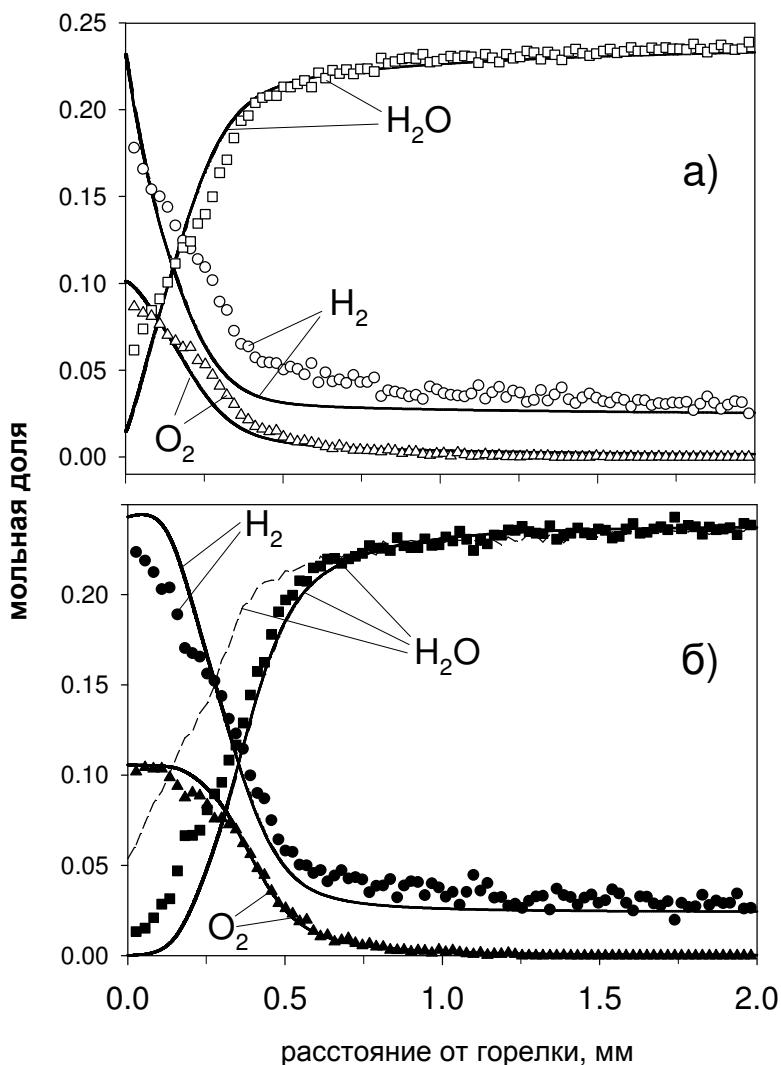


Рисунок 54. Профили концентрации основных стабильных соединений в пламени без добавки (а) и в пламени с добавкой 0.023% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (б). Точки – эксперимент, линии – моделирование. Пунктирная линия на нижнем рисунке (б) соответствует профилю P_2O в пламени без добавки и показана для демонстрации увеличения ширины зоны пламени при введении добавки $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

моделирования является то, что на расстоянии 0.3-0.6 мм от поверхности горелки атомарное железо является преобладающим железосодержащим продуктом превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

На Рисунках 56-59 приведены результаты измерений в сравнении с данными моделирования профилей концентраций Fe , FeOH , FeO_2 и Fe(OH)_2 , соответственно, в пламени с добавкой 0.01% об. $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Измеренные профили концентраций приведены с учетом газодинамического сдвига вызванного присутствием пробоотборника в пламени.

На Рисунке 56 приведены профили концентрации атомарного железа в пламени, полученные в эксперименте и в расчете. При получении профиля концентрации Fe был оценен вклад в 56-ую массу осколочного иона Fe^+ от $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Вклад был учтен на основе

рассчитанного профиля концентрации $\text{Fe}(\text{CO})_5$, поскольку экспериментальные измерения профиля концентрации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в пламени в данной работе не проводились.

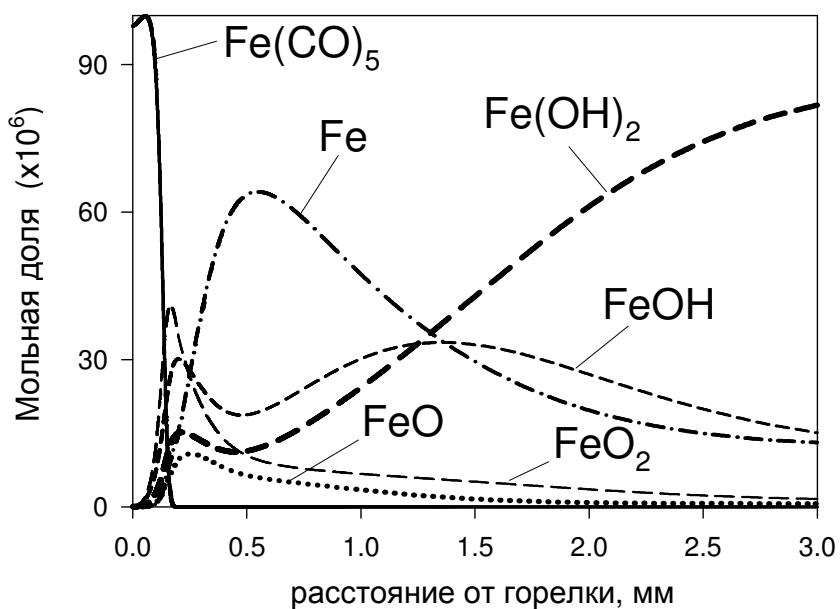


Рисунок 55. Рассчитанные профили концентрации основных железосодержащих веществ в пламени с добавкой 0.01 % об. $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

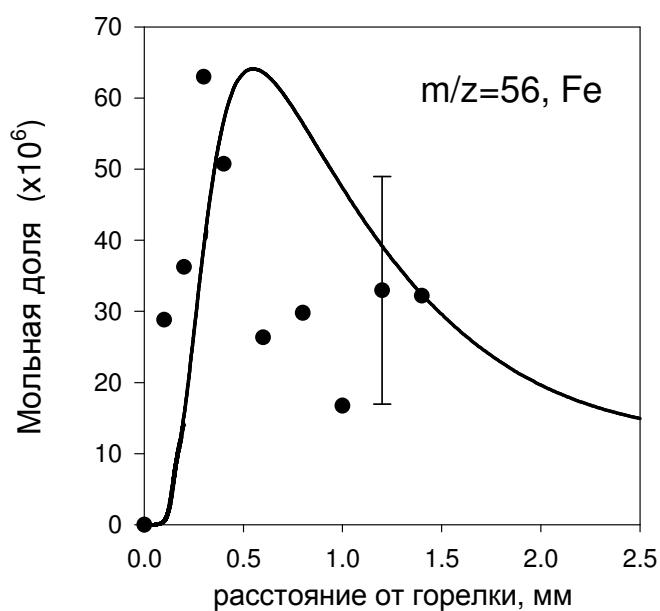


Рисунок 56. Измеренные и рассчитанные профили концентрации атомарного железа в пламени с добавкой 0.01% об. $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Точки – эксперимент, линия – моделирование.

По данным эксперимента профиль концентрации атомарного железа имеет максимум на расстоянии примерно 0.4 мм от поверхности горелки. Моделирование также предсказывает подобную зависимость, но по результатам расчетов максимум концентрации Fe находится примерно на расстоянии 0.6 мм от горелки.

Профиль концентрации FeOH (Рисунок 57), полученный с помощью моделирования, имеет два максимума в пламени приблизительно на 0.2 и 1.5 мм от поверхности горелки. Измеренный экспериментально профиль также имеет два максимума, однако их положение смещено относительно рассчитанных. В целом можно сказать, что качественно рассчитанный и экспериментальный профили концентрации FeOH удовлетворительно согласуются между собой.

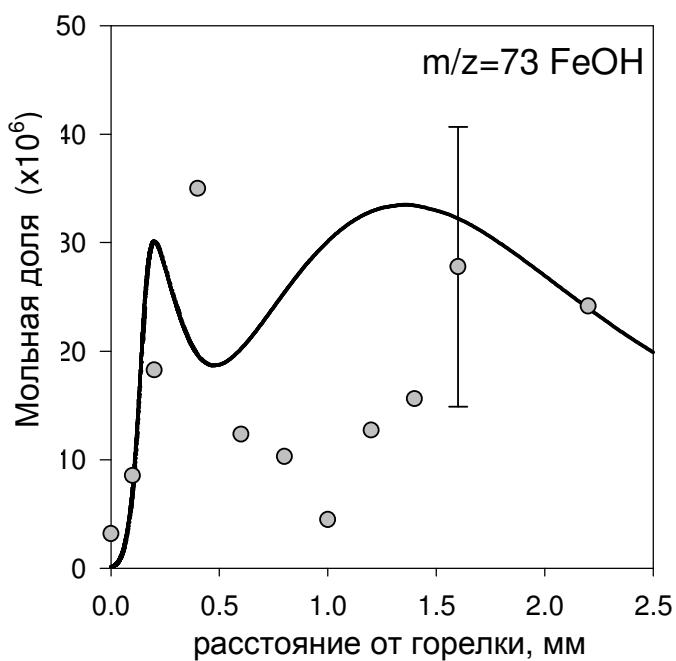


Рисунок 57. Измеренные и рассчитанные профили концентрации FeOH в пламени с добавкой 0.01% об. Fe(CO)₅. Точки – эксперимент, линия – моделирование.

Согласно результатам численных расчётов, FeO₂ (Рисунок 58) является промежуточным продуктом окисления пентакарбонила железа в пламени: его рассчитанный профиль концентрации имеет максимум вблизи поверхности горелки (приблизительно на расстоянии 0.2 мм от горелки), а по мере удаления от поверхности горелки концентрация FeO₂ монотонно уменьшается. Экспериментальные данные качественно в целом удовлетворительно согласуются с результатами расчета, однако в эксперименте максимум на профиле концентрации FeO₂ находится на расстоянии 0.4 мм от горелки.

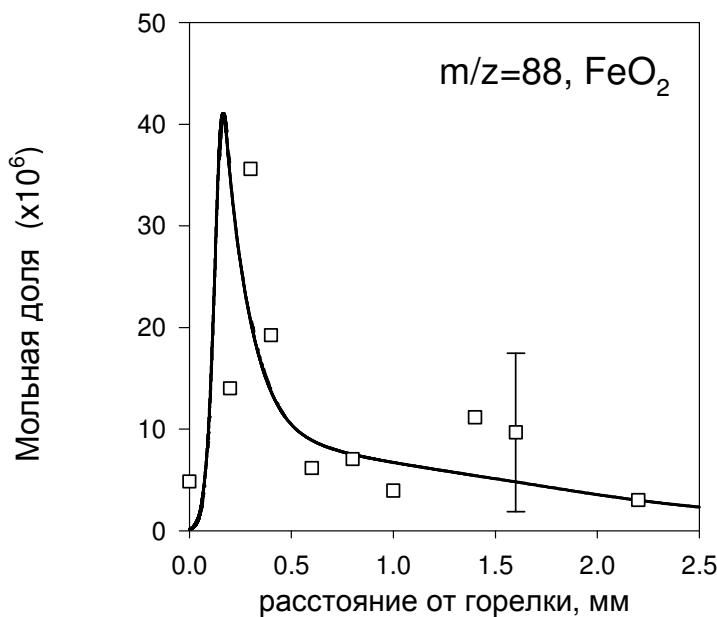


Рисунок 58. Измеренные и рассчитанные профили концентрации FeO_2 в пламени с добавкой 0.01% об. $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Точки — эксперимент, линия — моделирование.

На Рисунке 59 показаны измеренный и рассчитанный профили концентрации Fe(OH)_2 . Согласно моделированию, на расстоянии примерно 0.2 мм от поверхности горелки профиль концентрации этого соединения имеет небольшой максимум, и по мере удаления от горелки, начиная приблизительно с 0.5 мм, концентрация Fe(OH)_2 монотонно увеличивается вплоть до

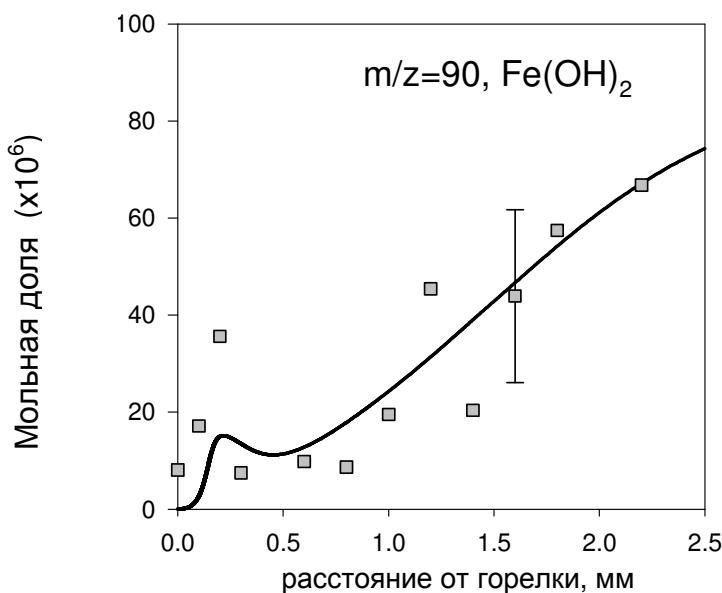


Рисунок 59. Измеренные и рассчитанные профили концентрации Fe(OH)_2 в пламени с добавкой 0.01% об. $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Точки — эксперимент, линия — моделирование.

зоны конечных продуктов, где его мольная доля достигает 8×10^{-5} , т.е около 80% всего железа в пламени находится в форме Fe(OH)_2 . Экспериментальный профиль также имеет максимум в области 0.2 мм от горелки, однако, концентрация Fe(OH)_2 в этой зоне примерно в 2 раза выше по сравнению с результатами моделирования. На расстоянии более 0.5 мм от поверхности горелки результаты измерений концентрации Fe(OH)_2 хорошо согласуются с данными моделирования, как по величине концентрации, так и по форме профиля.

Таким образом, концентрационные профили стабильных соединений и железосодержащих продуктов горения Fe(CO)_5 , FeO_2 и Fe(OH)_2 предсказанные ранее разработанной моделью [127], удовлетворительно совпадают с результатами проведенных измерений.

Суммарные концентрации всех измеренных и рассчитанных железосодержащих соединений в пламени как функции расстояния от горелки показаны на Рисунке 60. Из сравнения этих зависимостей видно, что в эксперименте на 0.5-1 мм от горелки наблюдается заметный (1/2 от общего содержания железа в исходной горючей смеси) недостаток железа.

Вероятной причиной такого расхождения является то, что в эксперименте не были идентифицированы некоторые (теоретически возможные) железосодержащие соединения (например, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe(OH)_3). Нужно заметить, что эти вещества также отсутствуют в

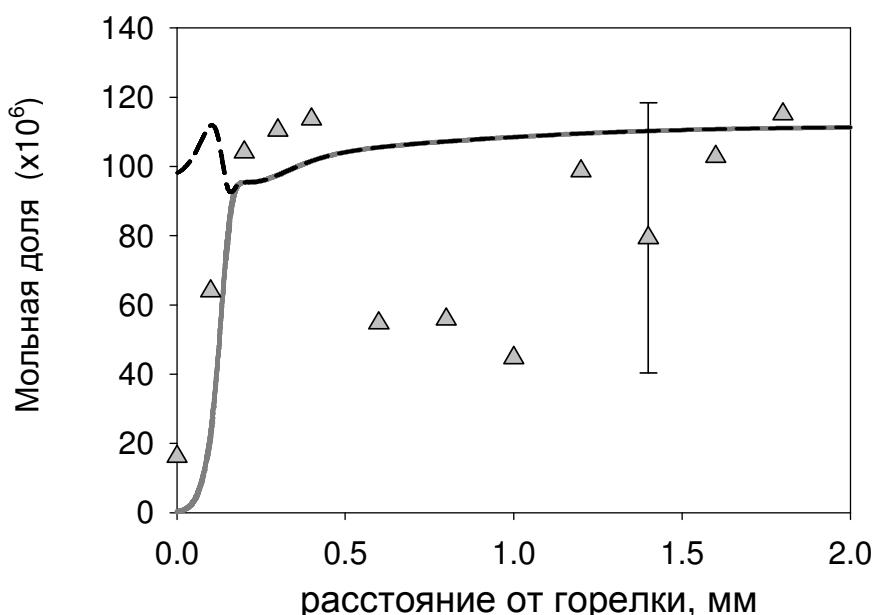


Рисунок 60. Суммарная концентрация измеренных железосодержащих соединений Fe , FeO_2 , FeOH , Fe(OH)_2 в пламени с добавкой 0.01% об. Fe(CO)_5 . Точки – эксперимент, сплошная линия – моделирование без учета вклада Fe(CO)_5 , пунктирная линия – моделирование с учётом вклада Fe(CO)_5

механизме реакций [127], использованном для моделирования. Поэтому если данное предположение верно, то согласно приведенным на Рисунке 60 результатам, профиль концентрации такого не идентифицированного соединения должен иметь максимум на расстоянии 0.5-1 мм от поверхности горелки. В эксперименте пики масс молекулярных ионов, соответствующих Fe_2O_3 и Fe_3O_4 не измерялись, так как они находятся вне рабочего диапазона использованного в данной работе квадрупольного масс-спектрометра ($1-145 \text{ m/z}$). Для разрешения этой проблемы в дальнейшем необходимо провести поиск и идентификацию других возможных продуктов превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в указанной выше зоне пламени. Тем не менее, удовлетворительное совпадение результатов моделирования и эксперимента для профилей концентрации железосодержащих соединений в зоне вблизи поверхности горелки (0-0.5 мм) и в зоне конечных продуктов горения (на расстоянии 1.2-2.0 мм) позволяет заключить, что в этих зонах пламени механизм удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Анализ путей превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в пламени, выполненный на основании результатов расчета с помощью программ MECMOD, KINALC, FluxViewer [274, 275, 278], позволил выявить основные стадии окисления $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и образования основных продуктов его распада в различных зонах пламени. Анализ проводился в нескольких сечениях пламени (на расстоянии 0.12, 0.15, 0.3, 1.0, 2.0 от горелки). Результаты проведенного анализа для наглядности представлены схематически на Рисунке 61. На этом рисунке показаны основные пути превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в пламени на расстоянии 0.3 мм от горелки. Аналогичные схемы были получены для всех остальных указанных положений от горелки, однако они отличаются от

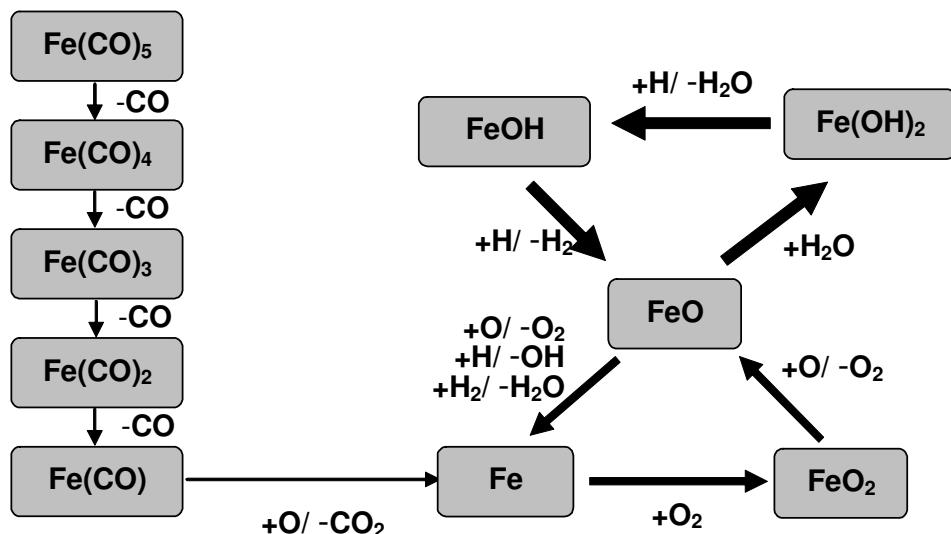


Рисунок 61. Основные пути превращения железосодержащих соединений в пламени с добавкой 0.01% об. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в зоне с максимальной концентрацией атома Н (0.3 мм от поверхности горелки). Толщина стрелок пропорциональна потоку веществ в реакциях.

приведенной на Рисунке 61 лишь тем, что в различных зонах пламени важность показанных путей превращения железосодержащих соединений различна.

В зоне предварительного подогрева (на расстояниях до 0.2 мм от горелки) имеет место цепочка превращений, в которых происходит последовательное отщепление CO от Fe(CO)₅ с образованием в конечном итоге атомарного железа. Атомарное железо вступает в реакцию с O₂ с образованием FeO₂:



Эта реакция протекает очень быстро ввиду высокой реакционной способности Fe и высокой концентрации O₂, так как в зоне предварительного подогрева расходование последнего практически не происходит. Таким образом, в данной цепочке превращений лимитирующими стадиями являются реакции отрыва CO от молекулы Fe(CO)₅. В результате, как видно из Рисунка 55 и Рисунка 58, в этой зоне имеет место накопление FeO₂, который затем восстанавливается до FeO по реакции



Этот факт согласуется с тем, что по результатам расчетов (Рисунок 55) в зоне расходования Fe(CO)₅ в первую очередь наблюдается рост концентрации FeO₂, а затем FeOH и Fe(OH)₂.

В зоне химических реакций (на расстояниях 0.25-0.6 мм от горелки), по мере расходования O₂, происходит образование Fe за счет восстановления FeO в реакциях с H, O и H₂:



Следует отметить, что скорости этих процессов достаточно велики, поскольку концентрации атомов H и O, в данной зоне пламени максимальны (сверхравновесные). Как показал проведенный анализ, вклад реакций с участием радикала OH в образование и расходование железосодержащих соединений незначительный, хотя его концентрация в зоне основных реакций превышает концентрацию атома O. Для наглядности рассчитанные профили концентрации радикалов H, O и OH показаны на Рисунке 62.

Реакции (3.3)-(3.5) дают вклад в общую скорость образования атомарного железа в этой области пламени 35%, 35% и 23% соответственно. В этой зоне пламени можно выделить также цикл взаимного превращения FeO, Fe(OH)₂ и FeOH:



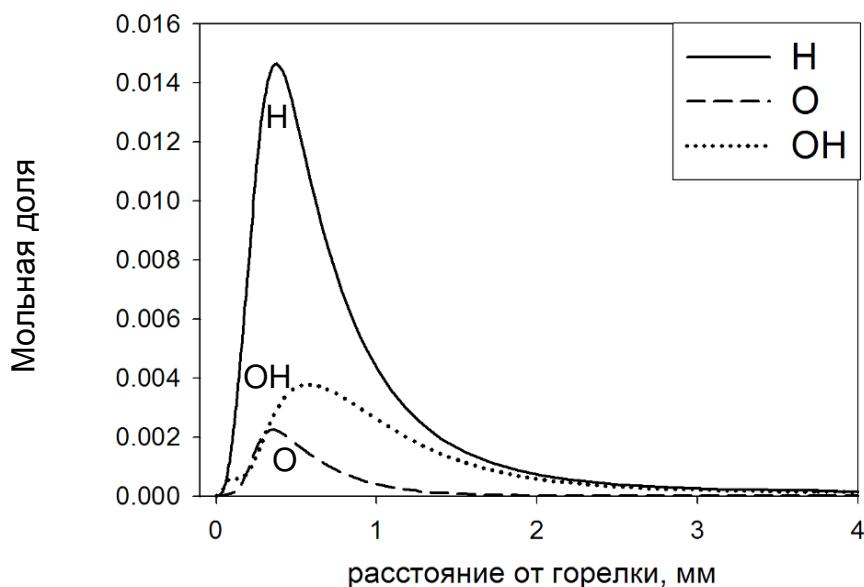


Рисунок 62. Профили концентраций Н, О и OH в пламени с добавкой 0.01 % об. Fe(CO)₅.



В зоне конечных продуктов горения происходит постепенное превращение Fe в FeOH и Fe(OH)₂ за счет приведенных выше реакций с участием Н и H₂O.

Из Рисунка 61 видно, что FeO является одним из важных соединений в рассмотренной схеме превращения Fe(CO)₅, так как обеспечивает взаимное превращение атомарного железа, оксидов и гидроксидов железа друг в друга в зависимости от условий (химического состава и температуры) в конкретной зоне пламени.

В работе [132] изучался эффект добавки Fe(CO)₅ на нормальную скорость распространения пламени в смеси CO/H₂/O₂/N₂ стехиометрического состава при давлении 1 атм. Путем анализа путей реакций, авторы [132] показали наличие двух циклов рекомбинации атомов Н и О в реакциях с железосодержащими соединениями (реакции (3.1)-(3.3) и (3.6)-(3.8)), ответственных за скорость распространения пламени. Как показано в настоящей работе, кроме этих реакций важными в химии превращения пенткарбонила железа в пламени являются также реакции (3.4) и (3.5).

Таким образом, в H₂/O₂/N₂ пламени при атмосферном давлении впервые методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии были количественно определены концентрации основных продуктов окисления пенткарбонила железа - Fe, FeO₂, FeOH и Fe(OH)₂. Сопоставление полученных экспериментальных и рассчитанных профилей концентрации железосодержащих компонентов показывает, что, несмотря на относительно высокую погрешность измерений, используемая в данной работе, кинетическая модель удовлетворительно предсказывает распределение концентраций продуктов окисления Fe(CO)₅ -

FeO_2 и Fe(OH)_2 в водородном пламени при атмосферном давлении. В $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ зоне конечных продуктов пламени ($\phi=1.1$) с добавкой 0.01% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ основными продуктами его окисления являются гидроксиды железа FeOH и Fe(OH)_2 . Интересной особенностью является тот факт, что в пламени на расстоянии 0.3-0.6 мм от поверхности горелки основным продуктом превращения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ является атомарное железо, образующееся при восстановлении оксидов и гидроксидов железа в реакциях с атомами Н, О а также с H_2 .

3.1.2. Структура пламен $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ с добавкой ТМФ

Пламена предварительно перемешанных горючих смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ бедного (0.06/0.15/0.79, $\phi=0.8$) и богатого (0.075/0.125/0.80, $\phi=1.2$) составов были стабилизированы на плоской горелке типа Бота-Сполдинга. Аэродинамические возмущения зонда учитывались с помощью расчета сдвига профилей концентрации веществ по формуле (2.29). Учет вносимых зондом в пламя тепловых возмущений производился путем использования в расчетах в качестве входного параметра температурного профиля, измеренного термопарой на расстоянии 0.25 мм от кончика пробоотборника [252]. Моделирование структуры пламени проводилось с помощью механизма окисления углеводородов Куррана [244] и механизмов превращения ФОС Вестбрука и соавторов [89, 84]. Исследования проводились совместно с Князьковым Д.А. [219].

Распределение температуры в пламенах смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ различного стехиометрического состава без добавки и с добавкой 0.22% ТМФ показано на Рисунке 63. Представленные на этом рисунке данные показывают, что введение добавки ТМФ приводит к увеличению температуры в зоне конечных продуктов горения и ширины зоны горения. Это связано с увеличением ширины зоны предварительного подогрева (что также подтверждается визуальными наблюдениями), а также из-за уменьшения градиента температуры у поверхности горелки. Увеличение температуры в зоне конечных продуктов горения при введении добавки ТМФ обусловлено уменьшением тепловых потерь из зоны предварительного подогрева в горелку.

Профили концентрации стабильных компонентов CH_4 , O_2 , H_2O , и CO_2 в бедных (Рисунок 64) и богатых (Рисунок 65) пламенах были измерены и рассчитаны методом моделирования. Наблюдается хорошее согласие между результатами эксперимента и моделирования.

Как можно видеть из Рисунка 64, введение добавки 0.22% об. ТМФ в бедном пламени привело к увеличению зоны превращения CH_4 с 1 мм до ~2 мм. Аналогичное изменение

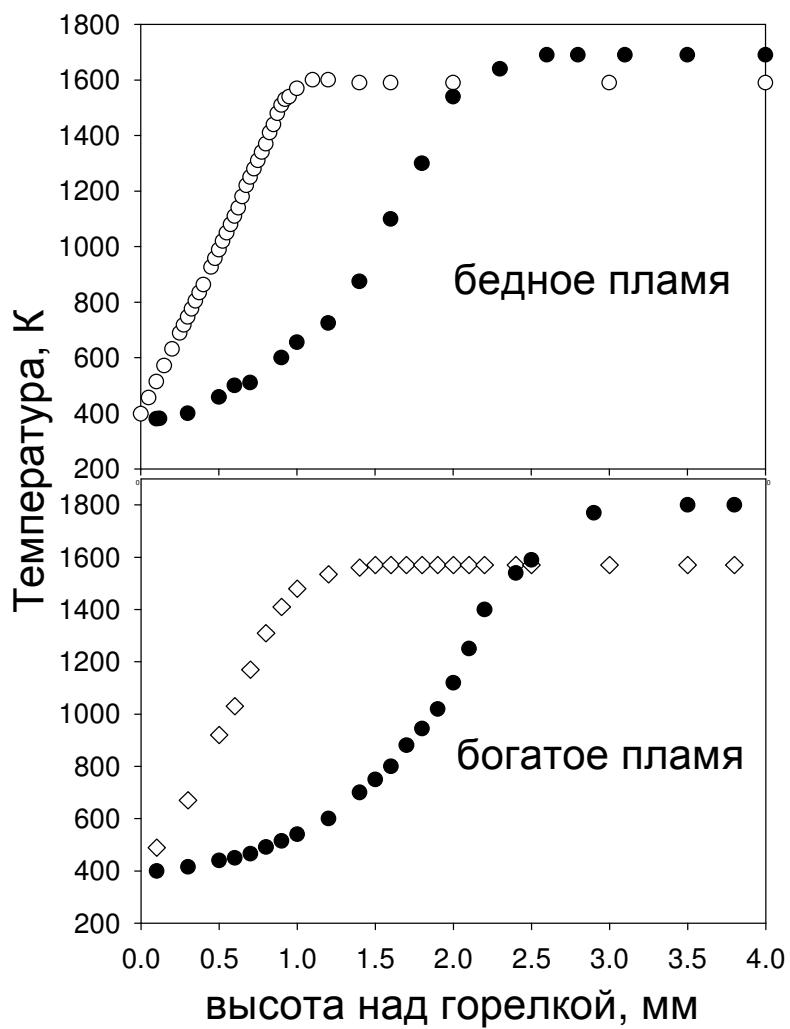


Рисунок 63. Профили температуры в бедном ($\phi=0.8$, вверху) и богатом ($\phi=1.2$, внизу) пламенах смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ без добавки (светлые символы) и с добавкой 0.22% об. ТМФ (темные символы).

ширины зоны образования наблюдается для H_2O и CO_2 . На Рисунке 65 можно видеть, что введение добавки 0.22% об. ТМФ в богатом пламени привело к увеличению зоны превращения CH_4 с 1 мм до ~3 мм. Аналогичное изменение ширины зоны образования наблюдается для H_2O и CO_2 . Таким образом, одна и та же концентрация добавки ТМФ привела к более сильному увеличению зоны превращения в богатом, чем в бедном пламени, т.е. добавка ТМФ проявляет более сильный ингибирующий эффект в богатом пламени горючей смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$.

На Рисунке 66 представлены измеренные и рассчитанные распределения концентрации Н и OH в бедном пламени без добавки и с добавкой 0.22% ТМФ. Эти данные показывают, что введение добавки ТМФ уменьшает максимальную концентрацию Н и OH в ~3 и ~2-2.5 раза соответственно. При этом величины концентраций Н и OH в зоне конечных продуктов горения (4 мм от горелки) при введении добавки ТМФ практически не изменяются. Результаты расчета распределения концентрации Н и OH в бедном пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом.

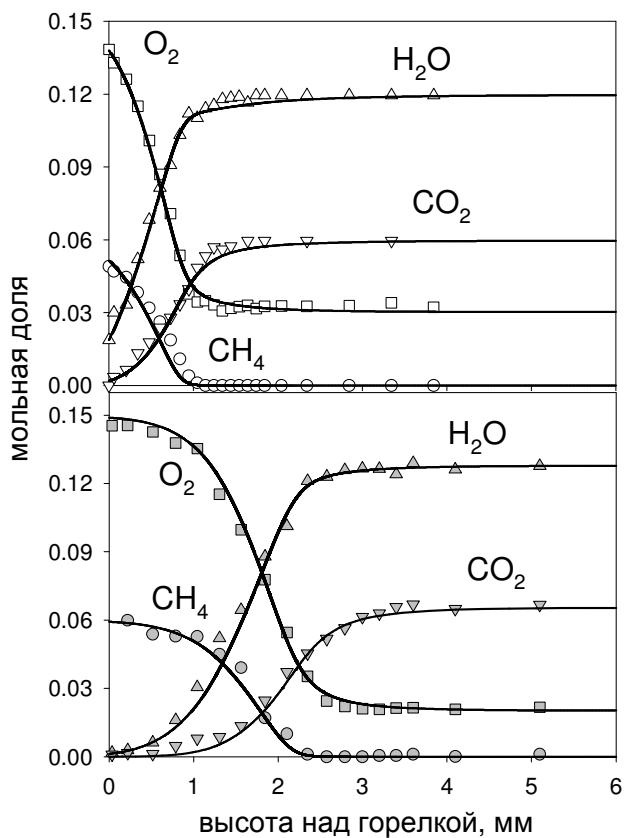


Рисунок 64. Распределение концентраций CH_4 , O_2 , H_2O , и CO_2 в бедном ($\phi=0.8$) пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ без добавки (светлые символы) и с добавкой 0.22% об. ТМФ (темные символы); символы – эксперимент, линии – численное моделирование.

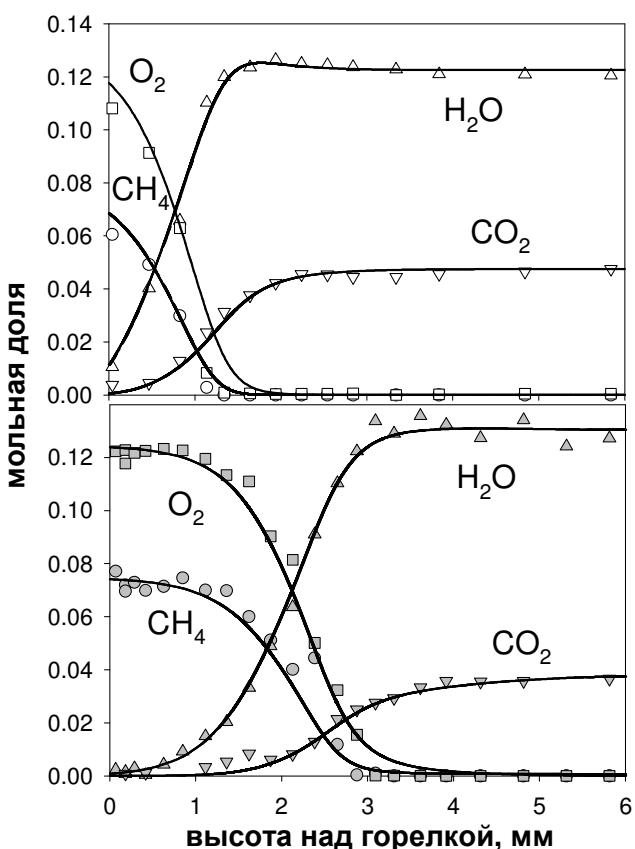


Рисунок 65. Распределение концентраций CH_4 , O_2 , H_2O , и CO_2 в богатом ($\phi=1.2$) пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ без добавки (светлые символы) и с добавкой 0.22% об. ТМФ (темные символы); символы – эксперимент, линии – численное моделирование.

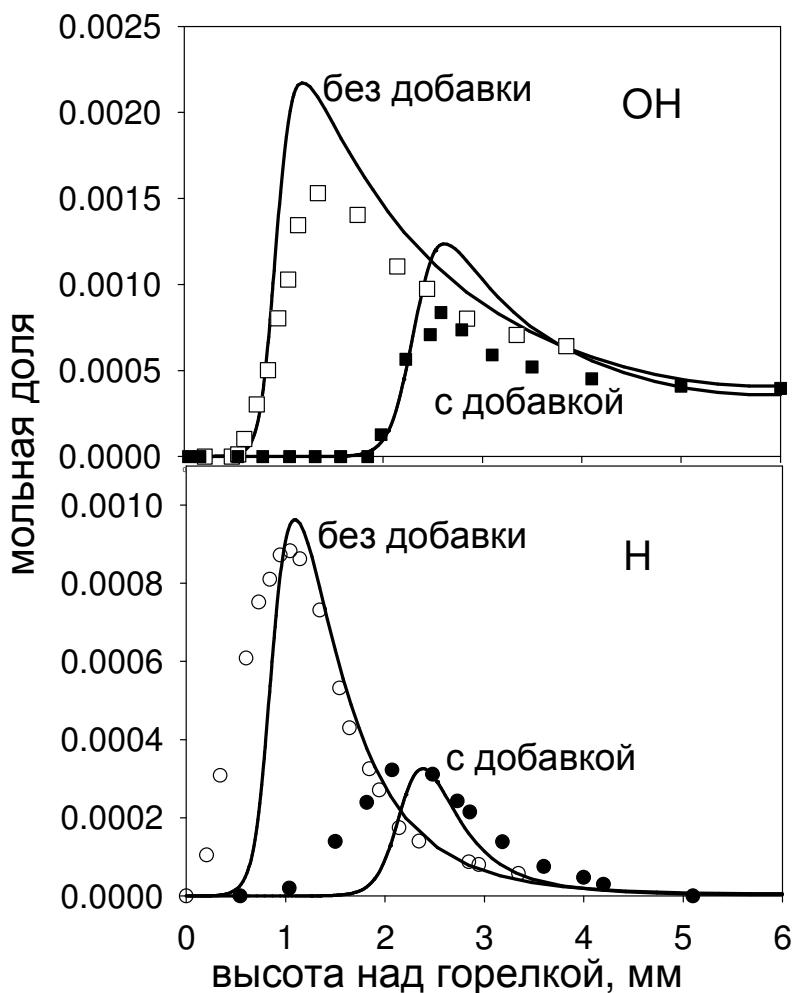


Рисунок 66. Распределение концентраций Н и ОН в бедном ($\phi=0.8$) пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ без добавки (светлые символы) и с добавкой 0.22% об. ТМФ (темные символы); символы – эксперимент, линии – численное моделирование.

В богатом пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ введение добавки ТМФ приводит к изменению распределения концентраций Н и ОН (Рисунок 67), существенно отличающемуся от ситуации при его введении в бедное пламя. В богатом пламени добавка ТМФ в концентрации 0.22% уменьшает в 4-4.5 раза концентрацию Н в зоне ее максимума, а также значительно уменьшает концентрацию Н и ОН на расстоянии 5-6 мм от горелки, в зоне конечных продуктов горения. На основе этого можно заключить, что эффективность ингибиции ТМФ (т.е. уменьшение концентрации Н и ОН) в богатом пламени существенно выше, чем в бедном. Такая ситуация наблюдается как в зоне протекания основных реакций горения, так и в зоне конечных продуктах горения. Так как термин «зона конечных продуктов горения» достаточно условен, то в рассматриваемой системе он обозначает зону пламени, расположенную на расстоянии более 4 мм от поверхности горелки, где градиенты температуры и концентрации веществ достаточно малы.

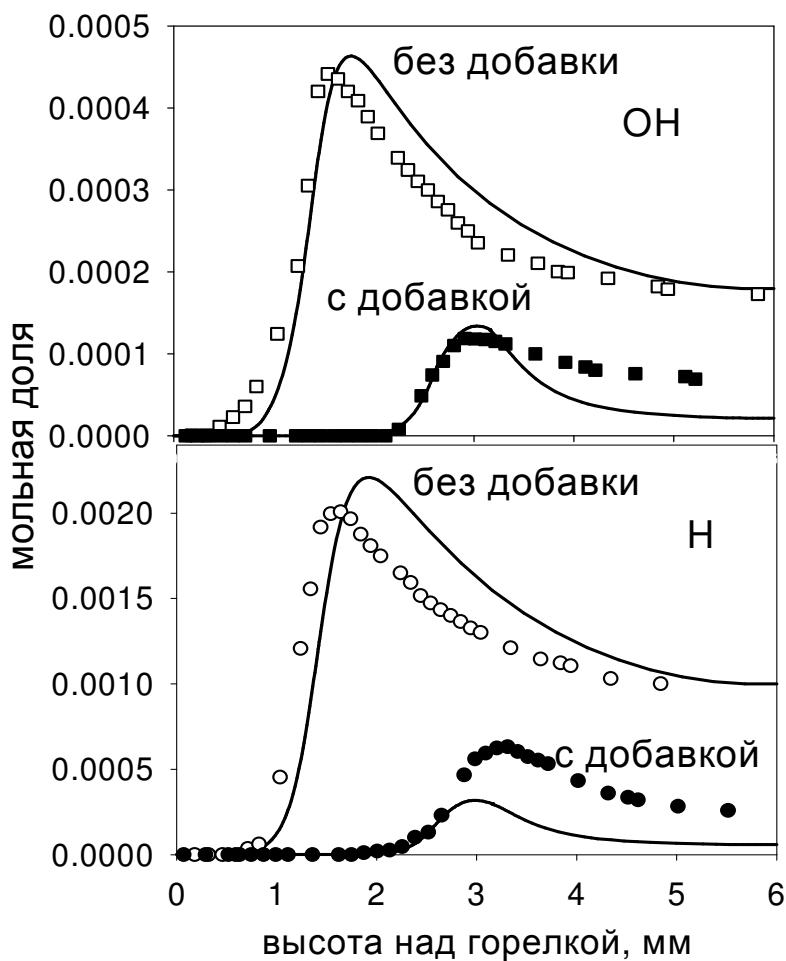


Рисунок 67. Распределение концентраций Н и ОН в богатом ($\phi=1.2$) пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ без добавки (светлые символы) и с добавкой 0.22% об. ТМФ (темные символы); символы – эксперимент, линии – численное моделирование.

Представленное на Рисунке 67 распределение концентраций Н и ОН в богатом пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, рассчитанное с помощью детальной кинетической модели, показывает, что этот механизм с удовлетворительной точностью описывает результаты экспериментов в пламени без добавки ТМФ, однако она немного хуже описывает результаты измерений в богатом пламени с добавкой ТМФ. Основная причина такого расхождения связана с несовершенством подмеханизма превращений фосфорсодержащих соединений в использованном для численных расчетов химико-кинетическом механизме ингибиования пламен с добавками ФОС.

Нужно отметить, что полученные результаты измерения профилей концентрации Н и ОН в метано-воздушных пламенах являются прямым непосредственным подтверждением цепного разветвленного механизма горения метана и других углеводородов при атмосферном и повышенных давлениях, как это происходит в

водородо-кислородных пламенах. Согласно полученным данным, максимальная концентрация Н и OH в зоне основных химических превращений в метано-кислородном пламени на несколько порядков выше термодинамически равновесной концентрации этих соединений при температуре, соответствующей конечной зоне горения. Такая ситуация возможна лишь только в том случае, если окисление метана протекает по цепному механизму. В монографии [279], посвященной обзору результатов исследований цепных процессов горения при взрыве и детонации газовых смесей, представлены многочисленные доказательства цепного разветвленного механизма горения углеводородов. В качестве одного из доказательств цепной природы горения углеводородов при атмосферном и повышенных давлениях в работах Азатяна и соавт. [56, 280, 281] приведены результаты экспериментов по изучению ингибирования горения метана с помощью химически активных соединений, вступающих в реакции с активными реакционными центрами, являющихся носителями цепных реакций. Таким образом, в указанных выше работах изучение элементарных химических реакций проводилось на основе измерения косвенных параметров исследуемой системы, в то время как в представленной диссертации на основе идентификации и количественного измерения концентрация Н и OH в зоне основных химических превращений стало возможным получить детальную информацию для проверки и уточнения кинетики элементарных химических реакций.

В Таблице 13 показано относительное уменьшение концентраций радикалов Н и OH при введении добавки 0.22% ТМФ в бедное и богатое пламена CH₄/O₂/Ar в двух различных зонах – в месте протекания основных химических превращений, в которой концентрации вышеуказанных радикалов достигают максимальных значений, а также в зоне продуктов горения.

Таблица 13. Относительное изменение концентраций Н и OH в бедном и богатом CH₄/O₂/Ar пламенах в зоне основных химических реакций и в зоне конечных продуктов горения при введении добавки 0.22% ТМФ

пламя	радикал	Относительное изменение концентрации в зоне	
		основных химических реакций	конечных продуктов горения
бедное $\phi=0.8$	Н	2.7	1.0
	OH	1.8	1.1
богатое $\phi=1.2$	Н	3.2	2.5
	OH	2.4	2.4

Как можно видеть из этой таблицы, добавка ТМФ существенно уменьшает пиковую концентрацию Н и OH в зоне основных реакций, как в бедном, так и в богатом пламенах. В области конечных продуктов горения эффект добавки ТМФ отличается от его воздействия в зоне основных химических реакций. В бедном пламени в конечной зоне горения концентрации Н и OH при введении ТМФ слабо изменяются, в то время как в богатом пламени добавка ТМФ уменьшает концентрацию Н и OH примерно в 2.5 раза. Если обратиться к Рисунку 63, то можно предположить, что уменьшение концентрации Н и OH при введении добавки ТМФ может быть связано с наблюдаемым в эксперименте ростом конечной температуры на 100 К и 200 К в бедном и богатом пламенах соответственно. Как показали результаты расчетов, при уменьшении на 100 К температуры в конечной зоне пламени, максимальная концентрация Н и OH уменьшается на 40% и 60% соответственно. Если же конечную температуру пламени CH₄/O₂/Ar с добавкой ТМФ уменьшить до значений температуры в пламени без добавки, то пиковые концентрации Н и OH в основной реакционной зоне будут гораздо ниже тех значений, которые были экспериментально измерены. Также проведенные расчеты показали, что при введении в бедное и богатое ($\phi=0.8$ и $\phi=1.2$) адиабатическое метано-воздушное пламя добавки 0.22% ТМФ температура в зоне конечных продуктов горения слабо изменится, но при этом максимальные концентрации Н и OH станут меньше в 3.6-3.8 раза. В этой связи, в качестве меры эффективности добавки ингибитора можно использовать величину изменения концентраций Н и OH в пламени при введении ингибитора.

Ранее проведенные экспериментальные и численные исследования структуры пламени H₂/O₂/Ar при низком давлении показали, что в пламени с добавкой 0.2% ТМФ и без нее, "концентрация Н, О и OH в области конечных продуктов сгорания определяется частичным равновесием по трем быстрым реакциям" [70]. Поэтому при пониженных давлениях скорость образования Н, О и OH по трем быстрым реакциям выше скорости их гибели в реакциях с участием оксидов фосфора. При субатмосферном и атмосферном давлениях обрыв цепей в результате протекания тримолекулярных реакций типа H+O₂+M=HO₂+M протекает медленно и не оказывает заметного влияния. В Таблице 14 представлены концентрации Н и OH в зоне конечных продуктов горения в бедном и богатом пламенах CH₄/O₂/Ar без добавки и с добавкой 0.22% ТМФ, рассчитанные для частичного (по трем быстрым реакциям) и полного термодинамического равновесия с помощью детальной химико-кинетической модели. Согласно приведенным в Таблице 14 данным можно сделать вывод, что в пламенах без добавок не устанавливается равновесие по радикалам, но при введении в них 0.22% ТМФ концентрации радикалов Н и OH становятся ближе к равновесным.

Таблица 14. Концентрации радикалов Н и OH в зоне конечных продуктов горения, рассчитанные с помощью химико-кинетической модели [244, 89, 84], из условий полного термодинамического (EQ) и частичного равновесия (част. EQ), в пламенах CH₄/O₂/Ar ($\phi=0.8$ и 1.2) без добавок и с добавкой 0.22% об. ТМФ

радикалы	Пламена с добавкой 0.22% ТМФ					
	Богатое пламя, T _f =1800К			Бедное пламя, T _f =1690 К		
	EQ	модель	част. EQ	EQ	модель	част. EQ
H	6.00×10 ⁻⁵	5.78×10 ⁻⁵	2.3×10 ⁻³	5.40×10 ⁻⁷	3.88×10 ⁻⁶	6.5×10 ⁻⁵
OH	1.60×10 ⁻⁵	2.13×10 ⁻⁵	9.9×10 ⁻⁴	2.00×10 ⁻⁴	3.59×10 ⁻⁴	5.8×10 ⁻⁴
Пламена без добавок ТМФ						
	Богатое пламя T=1570К			Бедное пламя 1590 К		
	EQ	модель	част. EQ	EQ	модель	част. EQ
H	5.95×10 ⁻⁶	1.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	9.77×10 ⁻⁸	6.15×10 ⁻⁶	6.9×10 ⁻⁶
OH	1.07×10 ⁻⁶	1.8×10 ⁻⁴	1.9×10 ⁻⁴	1.04×10 ⁻⁴	4.09×10 ⁻⁴	4.6×10 ⁻⁴

В пламенах CH₄/O₂/Ar без добавки ТМФ концентрации Н и OH, рассчитанные из условий частичного равновесия и с помощью детального химико-кинетического механизма, практически совпадают. Добавка ТМФ в пламя приводит к заметному различию концентраций Н и OH, рассчитанных указанными выше способами. Так, в бедном пламени рассчитанные по частичному равновесию и детальному механизму величины концентрации Н и OH отличаются примерно в 1.5-2 раза. Для богатого пламени рассчитанная с помощью детального химико-кинетического механизма концентрация Н почти на 2 порядка ниже вычисленной из условий частичного равновесия. Нужно также отметить, что в богатом пламени относительное уменьшение концентраций Н и OH в зоне конечных продуктов горения при введении добавки ТМФ существенно больше, чем в бедном.

Все эти факты говорят о том, что при атмосферном давлении в пламенах с добавкой ТМФ скорость образования Н и OH по трем быстрым реакциям в реакциях с фосфорсодержащими продуктами горения ТМФ заметно меньше скорости их гибели. Также можно отметить, что скорость гибели основных носителей цепей в реакциях с фосфорсодержащими соединениями в богатом пламени несколько выше по сравнению с бедным. Этот факт можно объяснить тем, что скорость рекомбинации основных носителей цепей в реакциях с участием HO₂, преобладающим в богатых пламенах, значительно выше по сравнению с реакциями с участием HO₂ [276]. Поэтому эффективность ингибиования, выраженная как относительное уменьшение концентраций Н и OH или относительное увеличение скорости обрыва цепных реакций окисления топлива при введении добавки

ингибитора, увеличивается с ростом давления. Этот рост в богатых пламенах больше по сравнению с бедными.

На Рисунках 68 и 69 показаны профили концентраций ТМФ а также фосфорсодержащих соединений - РО, РО₂, НОРО, НОРО₂, (НО)₃РО в пламенах бедных и богатых смесей CH₄/O₂/Ar соответственно, измеренные в экспериментах и полученные методом численного моделирования. Как видно из рисунков, изменение стехиометрического состава горючей смеси очень сильно влияет на соотношение концентраций фосфорсодержащих соединений в зоне конечных продуктов горения. В бедном пламени почти 85% всего фосфора содержится в НОРО₂. Также в бедном пламени в конечных продуктах присутствует ортофосфорная кислота (НО)₃РО. В пламени с избытком топлива основным фосфорсодержащим компонентом (~75% от

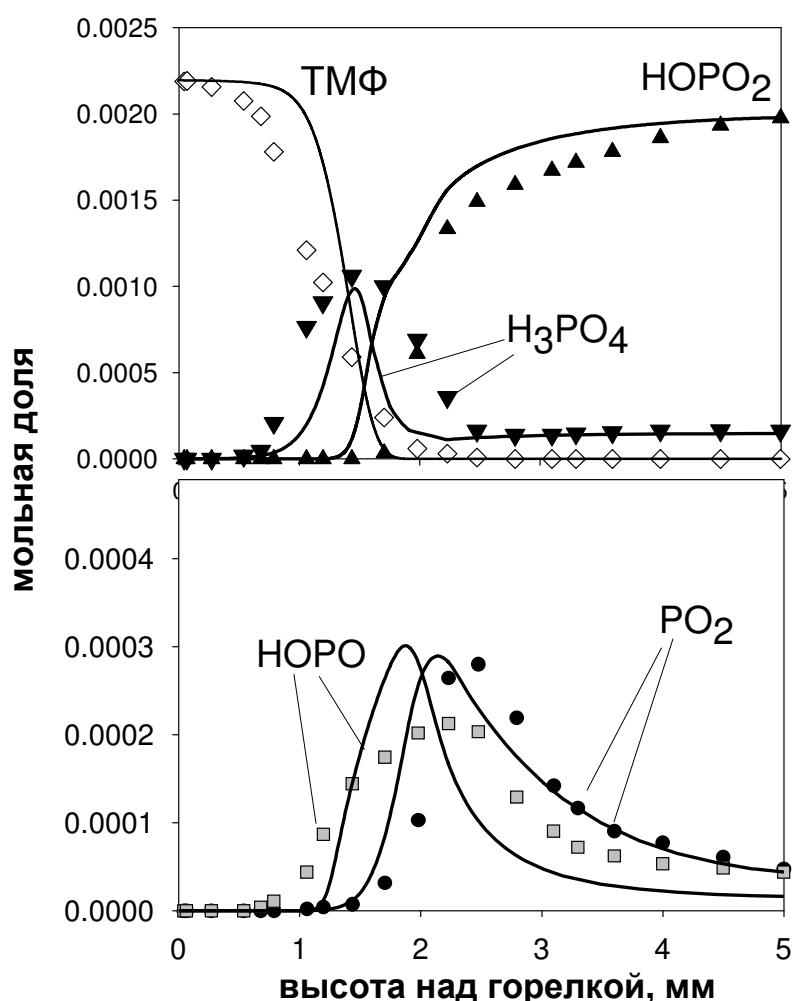


Рисунок 68. Распределение концентраций ТМФ и фосфорсодержащих продуктов его превращения в пламени бедной смеси CH₄/O₂/Ar с добавкой 0.22% об. ТМФ; символы – эксперимент, линии – численное моделирование.

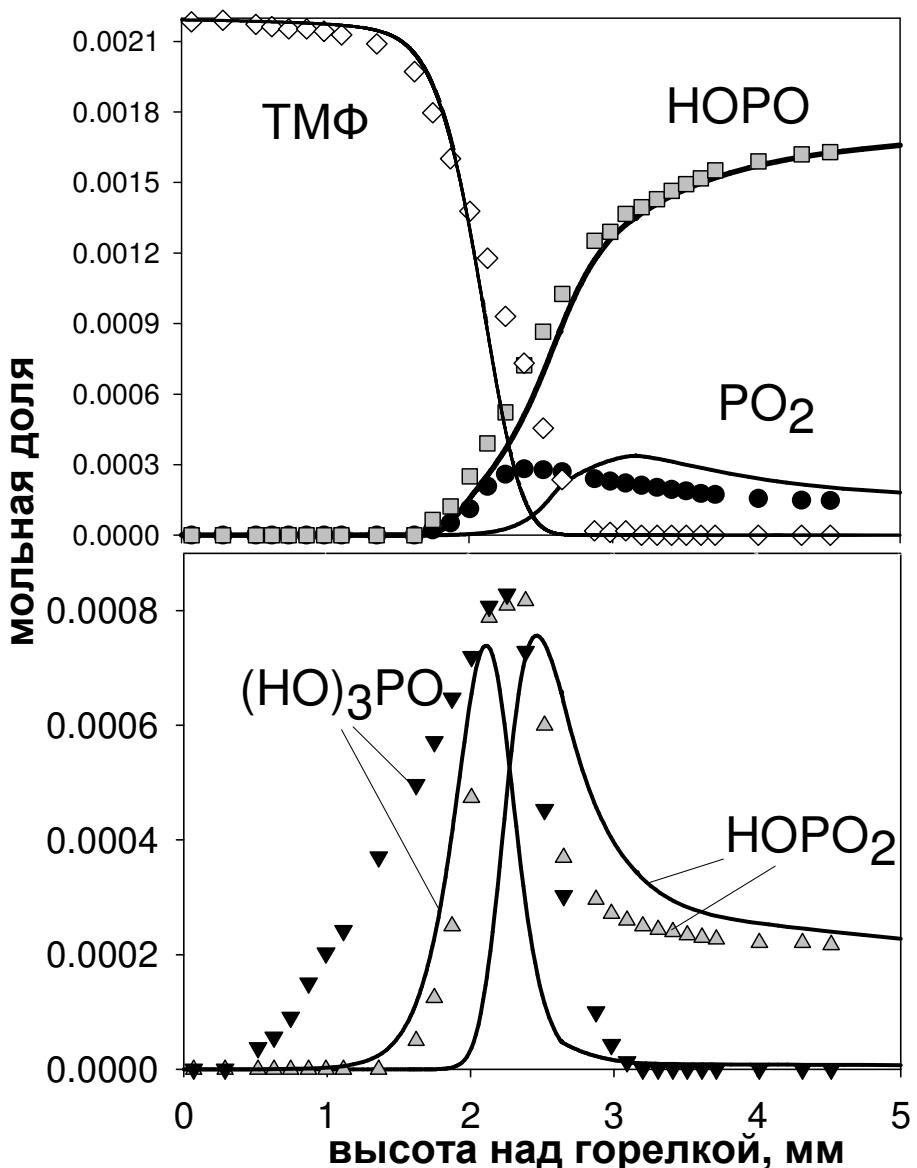


Рисунок 69. Распределение концентрации ТМФ и фосфорсодержащих продуктов его превращений в пламени богатой смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ с добавкой 0.22% об. ТМФ; символы – эксперимент, линии – численное моделирование.

всех фосфорсодержащих веществ) является НОРО, а ортофосфорная кислота присутствует только в небольших количествах в зоне основных реакций и полностью отсутствует в конечных продуктах.

В бедном пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ширина зоны расходования ТМФ в эксперименте отличается от рассчитанной примерно на 0.5 мм (Рисунок 68). Это приводит к тому, что рассчитанные профили концентраций основных продуктов превращения ТМФ также сдвинуты относительно измеренных примерно на эту же величину. В богатом пламени профиль концентрации ТМФ (Рисунок 69) с удовлетворительной точностью совпадает с результатами расчетов. В богатом пламени наблюдается более широкая (по сравнению с бедным) зона превращения ТМФ, что, по-видимому, связано с различием ширины зоны горения в этих

пламенах (см. Рисунок 63). Интересным является то, что конечный состав фосфорсодержащих соединений формируется в зоне, в которой температура практически соответствует максимальной температуре пламени.

Сравнение полученных экспериментальных данных по распределению основных продуктов превращения ТМФ в пламенах $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ различного состава с результатами расчетов по детальному химико-кинетическому механизму Вестбрука [84, 89] показывает, что модель удовлетворительно описывает профили концентрации HOPO_2 для бедного и HOPO для богатого пламен. Вместе с тем профили концентраций других фосфорсодержащих компонентов согласуются с экспериментом заметно хуже.

Таким образом, полученные результаты изучения структуры стабилизированных на плоской горелке при атмосферном давлении бедных и богатых пламен смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ позволили установить, что:

1. Добавка 0.22% ТМФ в пламена смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ значительно уменьшает максимальную концентрацию Н и ОН, наибольший эффект наблюдается в богатом пламени. В зоне конечных продуктов горения добавка ТМФ слабо уменьшает концентрации Н и ОН, однако в богатом пламени концентрация этих частиц уменьшается более сильно - в ~2.5 раза. Это позволяет считать, что введение одной и той же концентрации добавки ТМФ приводит к более сильному ингибиованию богатого пламени, чем бедного.
2. В пламенах бедных смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ с добавкой 0.22% ТМФ основным конечным фосфорсодержащим продуктом его превращения является HOPO_2 , а в богатых - HOPO .
3. Химико-кинетический механизм превращения ФОС в пламенах [84, 89] в общем адекватно описывает измеренные профили концентрации стабильных, а также большинства активных и лабильных компонентов пламени.

3.1.3. Структура пламени $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ с добавкой ТМФ

Влияние добавки ТМФ на химическую структуру стабилизированного на плоской горелке пропано-кислородного пламени при атмосферном давлении изучалось на примере двух смесей: $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ (2.5/13.6/83.9%) с коэффициентом избытка топлива $\phi=0.9$ и $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ (2.92/12.08/85.0%) с коэффициентом избытка топлива $\phi=1.2$. Концентрация добавки ТМФ составляла 0.12%, начальная температура смесей составляла $T_0=380$ К.

Адиабатическая температура пламен для богатой и бедной $C_3H_8/O_2/Ar$ смеси составляет $T_b=2096$ К и $T_b=2229$ К соответственно.

Сопоставление измеренных профилей концентрации C_3H_8 , O_2 , H_2O , CO_2 , H , OH , в бедном $C_3H_8/O_2/Ar$ пламени без добавки и рассчитанных с использованием механизма горения углеводородов [245], содержащего 127 компонентов и 1207 элементарных реакций, показывает, что этот механизм удовлетворительно описывает эксперимент (Рисунки 70 и 71). В пламени с добавкой ТМФ использовался механизм превращения ФОС из работы [82].

На Рисунке 72 приведены измеренные и рассчитанные профили температуры и концентрации в пламени бедной смеси $C_3H_8/O_2/Ar$ с добавкой 0.12% ТМФ. Из представленных на Рисунке 72 профилей видно, что при введении добавки ТМФ в пламя зона расходования основных компонентов пламени увеличивается с ~0.8 мм до ~1.2 мм.

На Рисунках 73 и 74 показаны профили концентрации стабильных компонентов в богатом пламени $C_3H_8/O_2/Ar$ без добавки и с добавкой 0.12% ТМФ. В пламени с добавкой ТМФ наблюдается его ингибирующее действие, выраженное в заметном удалении зоны реакций от поверхности горелки, которое также сопровождается уменьшением теплового потока в горелку, как это наблюдалось для $CH_4/O_2/Ar$ пламен. Максимальная температура пламени без добавки составляет ~1500-1600 К, а в пламени с добавкой 0.12% ТМФ она увеличивается до ~1700-1800К.

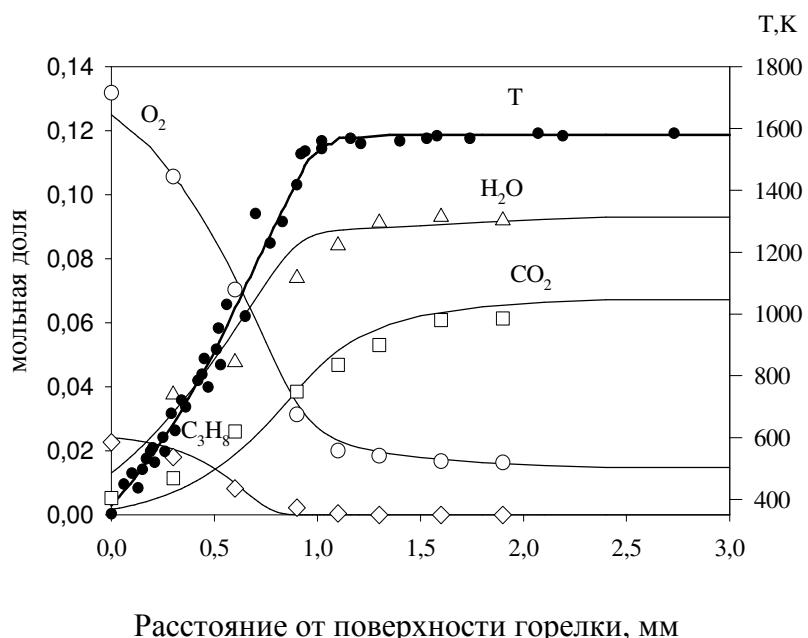
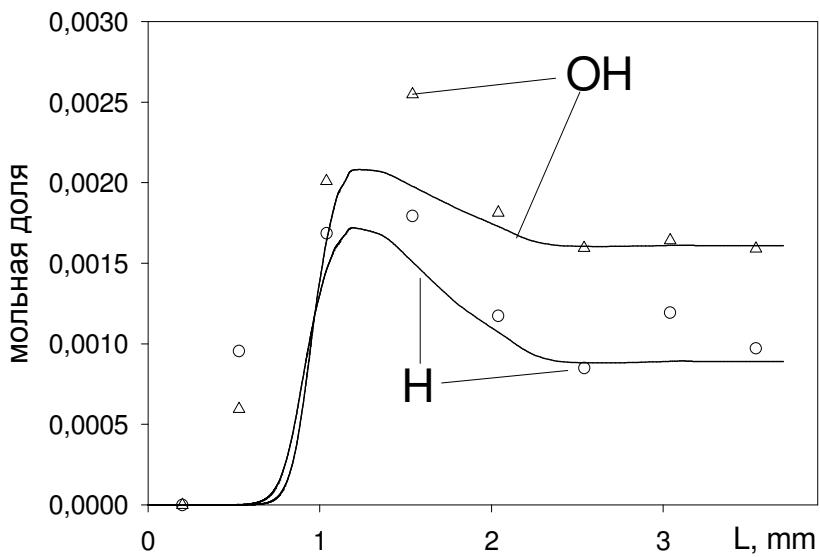
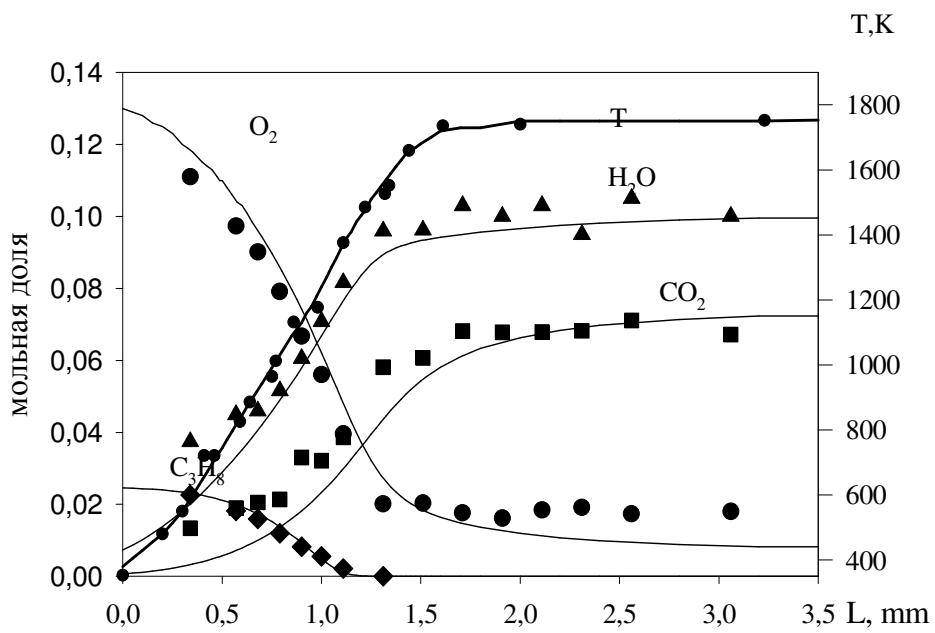


Рисунок 70. Профиль температуры (эксперимент) и профили концентрации стабильных компонент в бедном ($\phi=0.9$) $C_3H_8/O_2/Ar$ пламени. Символы – экспериментальные данные, линии – моделирование (исключая температуру).



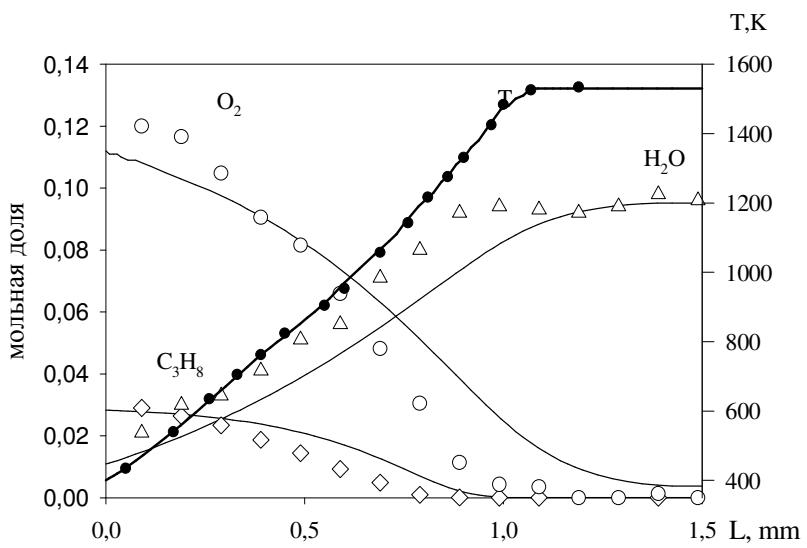
Расстояние от поверхности горелки, мм

Рисунок 71. Профиль концентрации атома H и OH радикала в бедном ($\phi=0.9$) $C_3H_8/O_2/Ar$ пламени без добавки. Символы – экспериментальные данные, линии – моделирование.



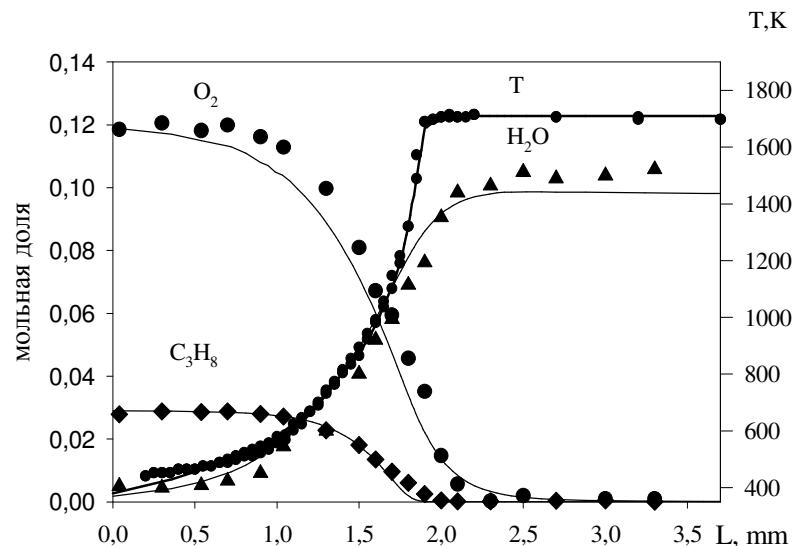
Расстояние от поверхности горелки, мм

Рисунок 72. Профиль температуры (эксперимент) и профили концентрации стабильных компонентов в бедном ($\phi=0.9$) $C_3H_8/O_2/Ar$ пламени с добавкой 0.12% об. ТМФ. Символы – эксперимент, линии – моделирование (исключая температуру).



Расстояние от поверхности горелки, мм

Рисунок 73. Профиль температуры (эксперимент) и профили концентрации стабильных компонентов в богатом ($\phi=1.2$) $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламени без добавки. Символы – эксперимент, линии – моделирование (исключая температуру).



Расстояние от поверхности горелки, мм

Рисунок 74. Профиль температуры (эксперимент) и профили концентрации стабильных компонентов в богатом ($\phi=1.2$) $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламени с добавкой 0.12% об. ТМФ. Символы – эксперимент, линии – моделирование (исключая температуру).

Измеренные и рассчитанные профили концентраций конечных фосфорсодержащих продуктов деструкции ТМФ в бедном пламени (PO , PO_2 , HOPO , HOPO_2 и OP(OH)_3) показаны на Рисунке 75. Кинетическая модель взаимодействия ТМФ и других фосфорсодержащих компонентов с легкими радикалами пламени, сопряженная с механизмом окисления пропана [245] обеспечивает хорошее согласие для измеренных и рассчитанных профилей концентраций стабильных соединений.

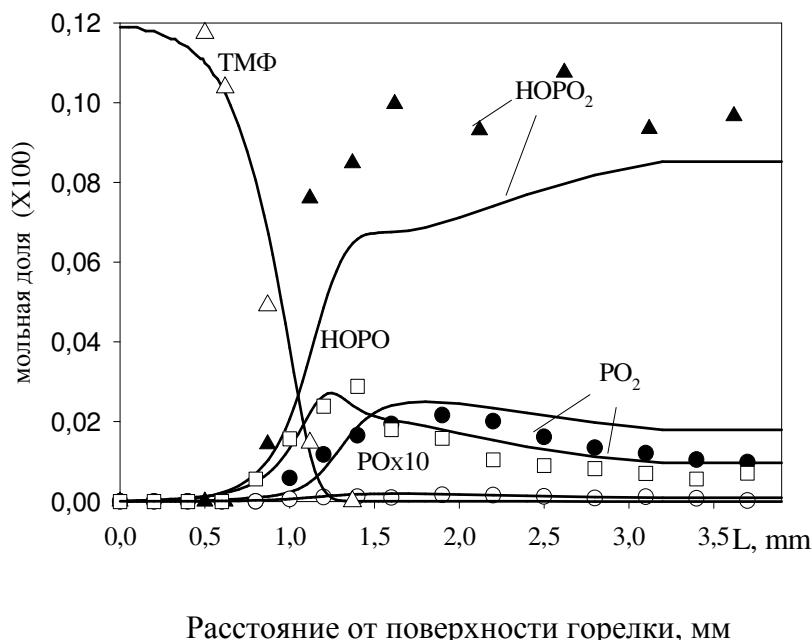


Рисунок 75. Профили концентрации ТМФ, PO , PO_2 , HOPO , HOPO_2 в бедном ($\phi=0.9$) пламени $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ с добавкой 0,12% об. ТМФ. Символы – эксперимент, линии – моделирование.

Аналогичные результаты для богатого $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламени приведены на Рисунке 76. При сравнении данных, полученных для бедного и богатого пламен $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ с добавкой ТМФ, можно наблюдать заметные различия между составом конечных фосфорсодержащих продуктов в бедном и богатом пламенах. В пламени бедной смеси $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ с добавкой ТМФ основным фосфорсодержащим продуктом его превращения в конечной зоне горения является HOPO_2 , а в пламени богатой смеси – HOPO . При этом конечная температура в бедном и богатом пламенах отличается слабо.

На Рисунке 77 показан рассчитанный равновесный состав фосфорсодержащих компонентов в пламенах бедных и богатых смесей $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar} + 0.12\%$ ТМФ при $T=1730$ К и $p=1$ атм, из которого видно, что основным фосфорсодержащим продуктом горения ТМФ в бедном пламени является HOPO_2 , а в богатом – HOPO .

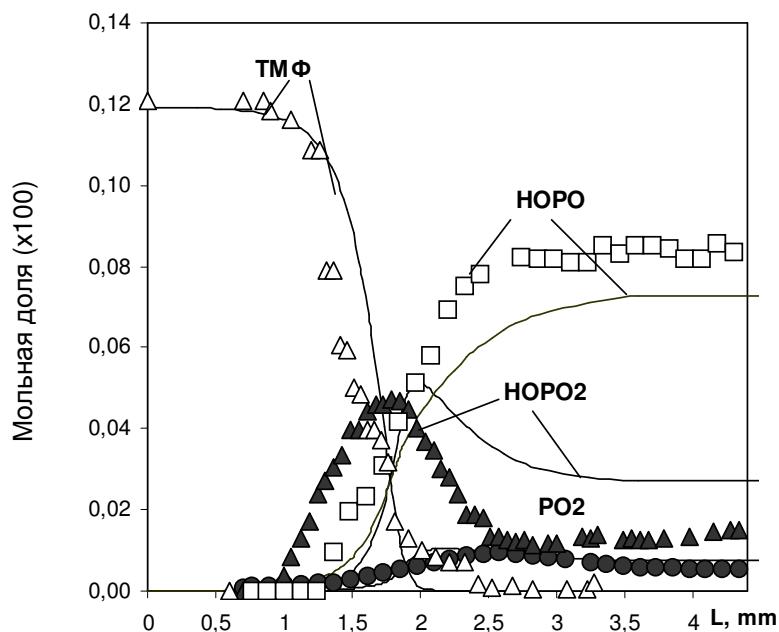


Рисунок 76. Профили концентрации ТМФ, РО₂, НОРО, НОРО₂ в богатом ($\phi=1.2$) C₃H₈/O₂/Ar пламени с добавкой 0.12% об. ТМФ. Символы – эксперимент, линии – моделирование.

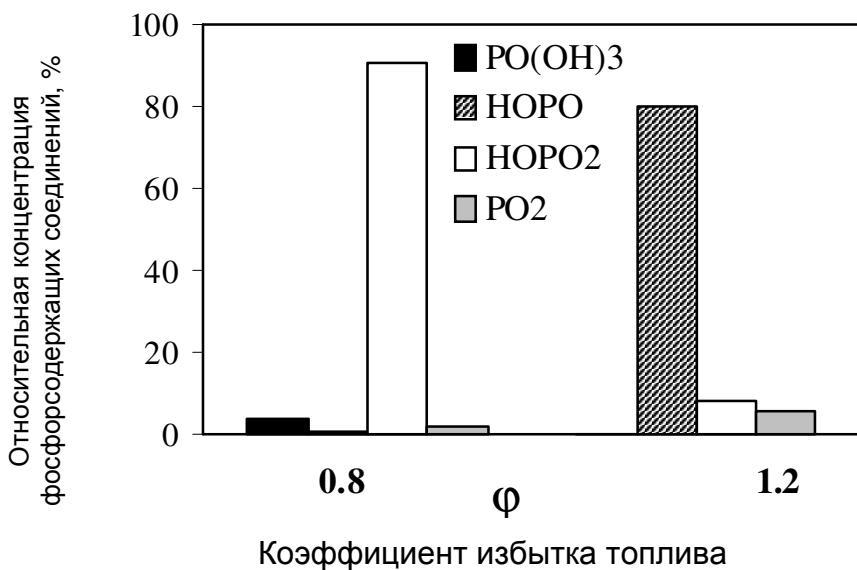


Рисунок 77. Равновесный состав фосфорсодержащих компонентов C₃H₈/O₂/Ar смеси с добавкой 0.12% ТМФ при T=1730 К и p=1 атм для бедной ($\phi=0.8$) и богатой ($\phi=1.2$) смесей C₃H₈/O₂/Ar.

При сравнении расчетных и измеренных профилей концентрации основных фосфорсодержащих компонентов можно наблюдать удовлетворительное согласие между результатами экспериментов и моделирования для бедного C₃H₈/O₂/Ar пламени с добавкой ТМФ. Конечные концентрации фосфорсодержащих компонентов в предварительно

перемешанном $C_3H_8/O_2/Ar$ пламени бедной и богатой смесей, измеренные в эксперименте и полученные в расчетах, приведены в Таблицах 15 и 16 соответственно.

Таблица 15. Относительная концентрация основных фосфорсодержащих компонентов (в % от суммы концентраций всех фосфорсодержащих компонентов) в зоне конечных продуктов в бедном ($\phi=0.9$) пламени $C_3H_8/O_2/Ar$ с добавкой 0.12% ТМФ, полученные в численных расчетах с использованием 3^x механизмов, рассчитанные по термодинамическому равновесию и измеренные экспериментально

компоненты	Моделирование, номер механизма			Равновесные концентрации при 1760 К	Данные эксперимента
	"1"	"2"	"3"		
PO	0	0	0	0	0.1±0.1
PO ₂	15.5	1.2	29.6	3.0	9±6
HOPO	8.3	2.5	8.6	1.9	5.2±1.6
HOPO ₂	73.0	96.0	59.4	91.3	80±20
PO(OH) ₃	3.2	0.3	2.4	3.8	-

Таблица 16. Относительная концентрация основных фосфорсодержащих компонентов (в % от суммы концентраций всех фосфорсодержащих компонентов) в зоне конечных продуктов горения в богатом ($\phi=1.2$) пламени $C_3H_8/O_2/Ar$ добавкой 0.12% ТМФ, полученные при моделировании с использованием 3^x механизмов, рассчитанные по термодинамическому равновесию и измеренные экспериментально

компоненты	Моделирование, номер механизма			Равновесные концентрации при 1700 К	Данные эксперимента
	"1"	"2"	"3"		
PO	4.3	0	0.2	0.8	1.3±1.6
PO ₂	6.6	4.9	14.1	4.8	4.1±2.5
HOPO	63.9	62.0	75.5	85.2	77±22
HOPO ₂	23.8	33.0	9.6	8.7	16.6±4.9
PO(OH) ₃	1.4	0.1	0.6	0.5	0

В Таблицах 15 и 16 приведены относительные концентрации фосфорсодержащих компонентов в зоне конечных продуктов сгорания пламен бедных и богатых смесей $C_3H_8/O_2/Ar$ с добавкой 0.12% ТМФ, полученные при моделировании структуры пламени с помощью трех различных химико-кинетических моделей, обозначенных в этом разделе как: 1) - модель «B» в работе [82] (механизм "1"), 2) - модель Глода-Вестбрука [79, 84] (механизм "2") и 3) - модель Бабушки-Цанга [46] (механизм "3"). Кроме того, в Таблицах 15 и 16 представлены экспериментальные данные и равновесные концентрации фосфорсодержащих компонентов при

температуре, соответствующей зоне конечных продуктов горения. В Таблице 17 приведены основные реакции и их константы скорости в механизме «В» из работы [82].

Таблица 17. Наиболее важные реакции и их константы скорости в модели "В" [82]

Реакции	$k = A T^n \exp(-E/RT)$		
	A*	n	E*
$\text{OH} + \text{PO}_2 + \text{M} = \text{HOPO}_2 + \text{M}$	1.6×10^{24}	-2.28	1.19
$\text{H} + \text{HOPO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_2$	6.32×10^{12}	0	49.92
$\text{H} + \text{PO}_2 + \text{M} = \text{HOPO} + \text{M}$	9.73×10^{24}	-2.04	2.70
$\text{OH} + \text{HOPO} = \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_2$	3.16×10^{12}	0	0
$\text{H} + \text{HOPO} = \text{H}_2 + \text{PO}_2$	7.9×10^{11}	0	0.18
$\text{O} + \text{HOPO} = \text{OH} + \text{PO}_2$	1.58×10^{13}	0	0
$\text{O} + \text{HOPO} + \text{M} = \text{HOPO}_2 + \text{M}$	1.3×10^{23}	-2.11	4.16
$\text{O} + \text{HOPO}_2 = \text{O}_2 + \text{HOPO}$	6.32×10^{12}	0	34.46

* Размерность - моль, см³, с, К и кДж×моль⁻¹.

При сопоставлении результатов моделирования состава продуктов превращения ТМФ в бедных и богатых пламенах смесей C₃H₈/O₂/Ar с добавкой 0.12% ТМФ было установлено, что все 3-и протестированные модели примерно в одинаковой степени описывают экспериментальные данные (Таблица 15 и Таблица 16). Согласно результатам моделирования, основным фосфорсодержащим продуктом в бедном пламени является HOPO₂, наилучшее согласие с экспериментом для концентраций PO₂, HOPO₂ и HOPO в этом пламени дает механизм "1" [82]. В богатом пламени преобладает HOPO, наилучшее согласие для концентраций PO₂ дает механизм "2". Однако и в бедном и в богатом пламени расчеты, в отличие от экспериментов, дают ненулевую концентрацию PO(OH)₃. Равновесные концентрации по всем фосфорсодержащим компонентам не достигаются в обеих пламенах, хотя для некоторых вещества их концентрации близки к равновесным.

3.2. Скорость свободного распространения пламен с добавками ФОС

3.2.1. Влияние добавки ТМФ на скорость распространения пламен $H_2/O_2/N_2$

Скорость распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ различного состава без добавки и с добавкой ТМФ измерялась методом баланса потока тепла на поверхности горелки, а также производился ее численный расчет с использованием детальных химико-кинетических механизмов реакций окисления газообразных топлив и ФОС (механизмы № 1 и № 2, Таблица 7) [89, 84, 244, 245]. Степень разбавления горючей смеси (доля кислорода в искусственном воздухе)

рассчитывалась по формуле $D = \frac{C_{O_2}}{C_{O_2} + C_{N_2}} \cdot 100\%$ и в данном случае составляла 7.7%, 9% и 20.9%.

Выбор пламен с такой степенью разбавления обусловлен верхней границей допустимого диапазона скорости распространения пламени (60 см/с) для использованной в данных экспериментах горелки. Исследования проводились совместно с Картошовой И.В. [249].

На Рисунке 78 представлена зависимость скорости распространения пламени смесей $H_2/O_2/N_2$ ($D=7.7\%$ и 9%) от коэффициента избытка топлива. Также на Рисунке 78

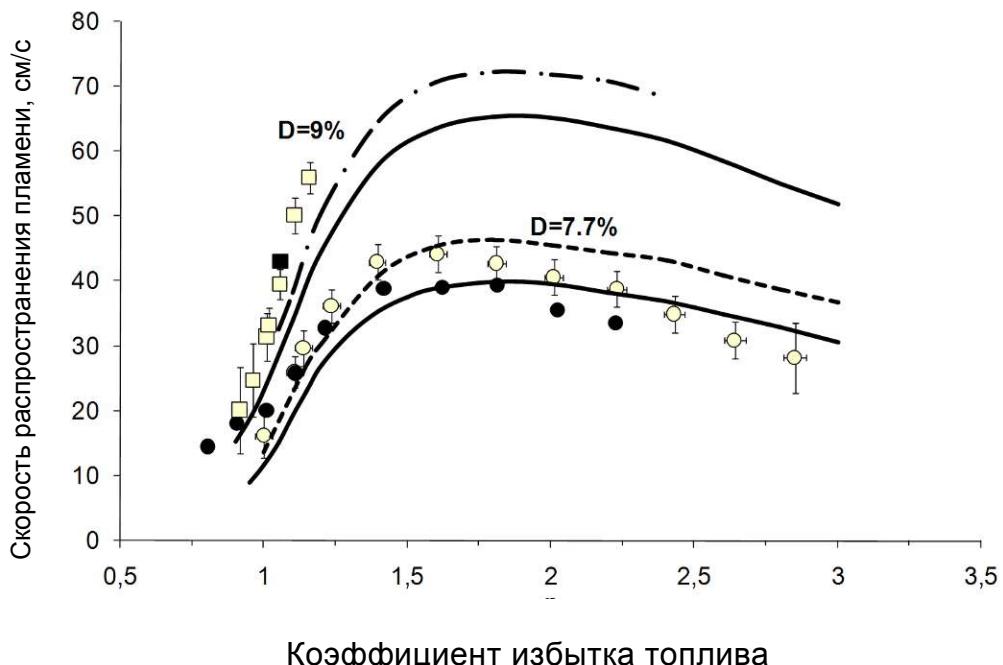


Рисунок 78. Зависимость скорости распространения пламен от стехиометрического состава смесей $H_2/O_2/N_2$, $D=7.7\%$ и 9% ($p=1$ атм. $T_0=35^{\circ}\text{C}$). Светлые символы – измерения методом баланса потока тепла на поверхности горелки; темные символы – литературные данные [270]; сплошные и пунктирные линии – расчет с помощью механизмов №1 и №2 (Таблица 7), соответственно.

представлены результаты измерений скорости горения смесей $H_2/O_2/N_2$, проведенные Эголфополосом [270] с помощью горелки на противотоках и откорректированные к нашим экспериментальным условиям ($T_0=35^{\circ}C$). Как видно из Рисунка 78, полученные в данной работе и взятые из литературных данных хорошо согласуются между собой, поэтому использованную нами технику измерения скорости горения смесей $H_2/O_2/N_2$ можно считать вполне корректной.

Несмотря на то, что в настоящей работе для численных расчетов скорости распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ были использованы механизмы, ранее предложенные для углеводородных пламен, тем не менее эти модели способны с удовлетворительной точностью описывать экспериментальные данные для пламен водород-кислородных смесей. Например, расчет с помощью механизма №1 (Таблица 7) дает на 10-20 % меньшую величину скорости распространения пламен в диапазоне $\phi = 1-1.5$, а механизм №2 (Таблица 7) дает на 8-30% большую величину скорости горения в диапазоне $\phi = 1.8-3$, что можно считать удовлетворительным согласием.

На Рисунке 79 показана зависимость скорости распространения пламен смеси $H_2/O_2/N_2$, имеющей степень разбавления 10 и 20.9%, от коэффициента избытка топлива в горючей смеси. Результаты наших измерений хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными [270]. Расчет скорости горения с помощью механизма № 1 (Таблица 7) дает на 20-50 % меньшие значения скорости по сравнению с измеренными величинами.

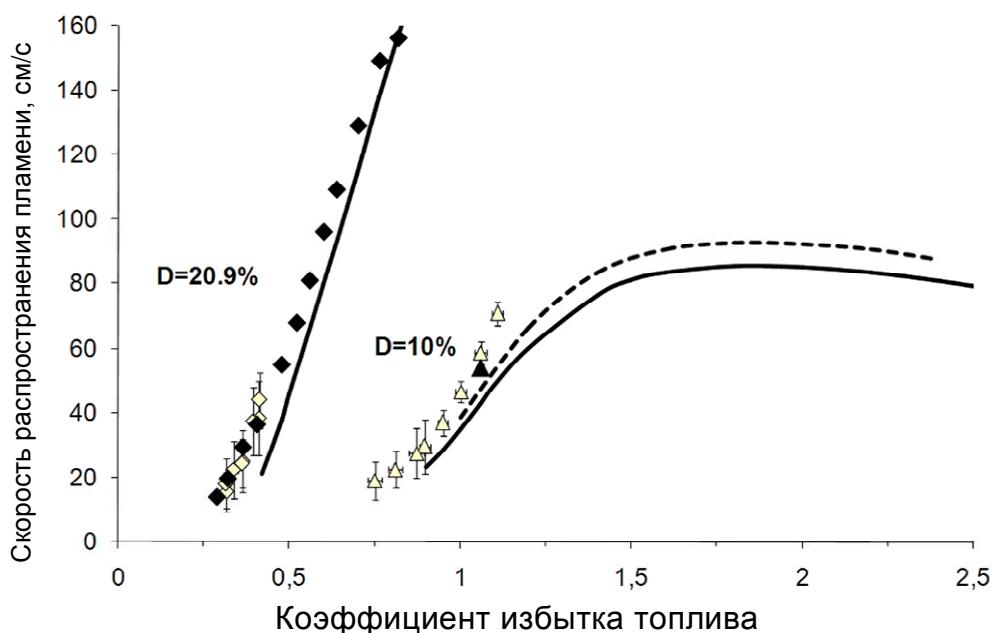


Рисунок 79. Зависимость скорости распространения пламен от стехиометрического состава смесей $H_2/O_2/N_2$, $D=10\%$ и 20.9% ($p=1$ атм, $T_0=35^{\circ}C$). Светлые символы – измерения методом баланса потока тепла на поверхности горелки; темные символы - литературные данные [270]; сплошные и пунктирные линии - моделирование по механизмам №1 и №2 (Таблица 7), соответственно.

Добавка ТМФ в пламена смесей $H_2/O_2/N_2$ сильно уменьшает скорость горения. На Рисунке 80 представлены зависимости скорости распространения пламени $H_2/O_2/N_2$, $D=9\%$ с добавками 0.03 % и 0.04 % ТМФ от коэффициента избытка горючего, экспериментально измеренные и рассчитанные с помощью механизма № 1 (Таблица 7). Качественно эти кривые демонстрируют одинаковую тенденцию, однако абсолютные значения расчетной и измеренной скорости распространения пламен отличаются в 1.3-2 раза.

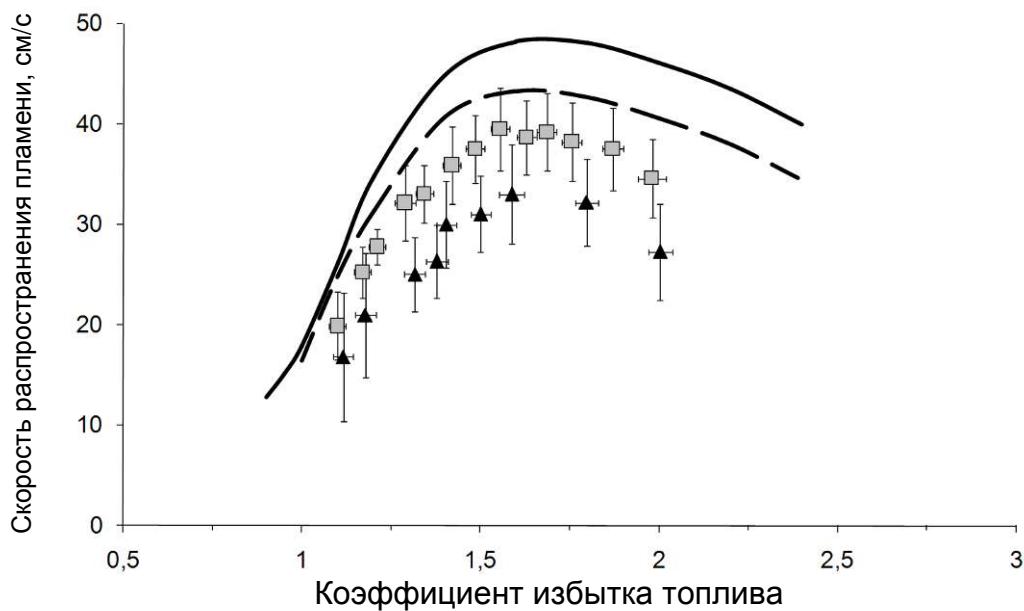


Рисунок 80. Зависимости скорости распространения пламени смеси $H_2/O_2/N_2$, $D=9\%$ с добавкой 0.03 и 0.04% ТМФ, от коэффициента избытка горючего ϕ ($p=1$ атм. $T_0=35^0\text{C}$). Квадраты и треугольники – измерения методом баланса потока тепла на поверхности горелки для пламен с добавкой 0.03% и 0.04% ТМФ, соответственно; сплошные и пунктирные линии – моделирование по механизму №1 (Таблица 7) для пламен с добавкой 0.03% и 0.04% ТМФ, соответственно.

Например, в богатом пламени ($\phi =1.6$) с добавкой 0.03 и 0.04 % ТМФ, измеренные значения скорости горения составляют 31.5 и 37.7 см/с, а расчет дает 43.3 и 48.2 см/с, соответственно.

На Рисунке 81 приведены результаты численного моделирования и измерения скорости распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ с концентрацией добавки ТМФ 0.04 % и различным разбавлением ($D=7.7$, 9 и 10 %). Как можно видеть на данном рисунке, в пламенах околостехиометрических смесей и степенью разбавления $D=10\%$ результаты расчетов хорошо описывают экспериментальные данные. Для пламен с $D=7.7$ и 9 % расчет дает более высокие значения скорости горения во всем диапазоне $\phi=1.3-2.8$. Такие расхождения не могут быть связаны с систематической ошибкой измерений, поскольку в чистом пламени модель предсказывает большие, а в пламени с добавкой ТМФ – меньшие

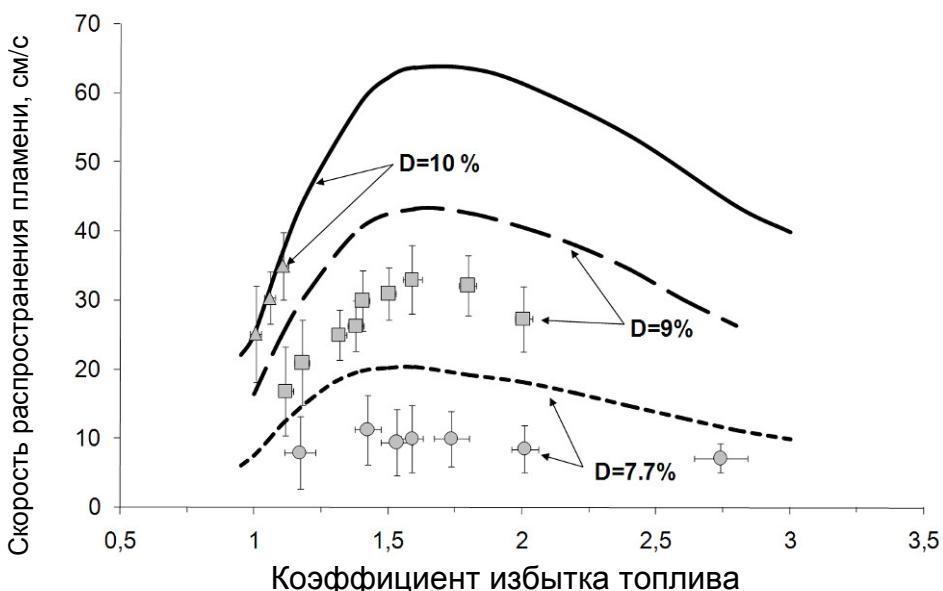


Рисунок 81. Зависимости скорости распространения пламен смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, $D=7.7, 9$ и 10% с добавкой 0.04% ТМФ от коэффициента избытка горючего ϕ ($p=1$ атм. $T_0=35^\circ\text{C}$). Символы – измерения методом баланса потока тепла на поверхности горелки; линии – моделирование по механизму № 1 (Таблица 7).

значения скорости распространения по сравнению с экспериментами для соответствующих горючих смесей. Эффективность действия добавки ингибитора в пламени можно выразить как относительное изменение скорости его свободного распространения $F=(S_{Lo}-S_L)/S_{Lo}$. Используя это выражение можно сравнивать эффект добавок ингибитора для различных горючих смесей.

На Рисунке 82 показаны экспериментальные и рассчитанные по механизму № 1 (Таблица 7) зависимости параметра F от коэффициента избытка горючего при введении добавки 0.04% ТМФ в пламенах смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ со степенями разбавления $D=7.7, 9, 10\%$. На этом же рисунке приведена рассчитанная эффективность действия добавки 0.1% ТМФ в пламя смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с $D=20.9\%$ (водородо-воздушная смесь). Для пламени смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с $D=20.9\%$ экспериментальных данных нет, поскольку скорость распространения такого пламени (Рисунок 79) сильно возрастает (от 20 до 50 см/с) в достаточно узком диапазоне изменения ϕ (от 0.3 до 0.4), что не позволяет надежно установить характер зависимости F от ϕ . Как можно видеть из показанных на Рисунке 82 данных, в $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламенах эффективность действия добавки ТМФ возрастает с увеличением ϕ , т.е. демонстрирует совершенно противоположную тенденцию в сравнении с пламенами углеводородо-воздушных смесей (Рисунки 97 и 101). В пламенах смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с $D=20.9\%$ при $\phi=1.4$ по результатам моделирования наблюдается локальный минимум эффективности действия добавки ТМФ, а в области богатых и бедных пламен эффективность практически монотонно увеличивается. В пламенах с $D=7.7, 9, 10\%$ эффективность ингибирования в расчетах также увеличивается с ростом ϕ . Для пламен смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с $D=7.7\%$ в экспериментах зависимость F от ϕ имеет такую же тенденцию, как и в расчетах.

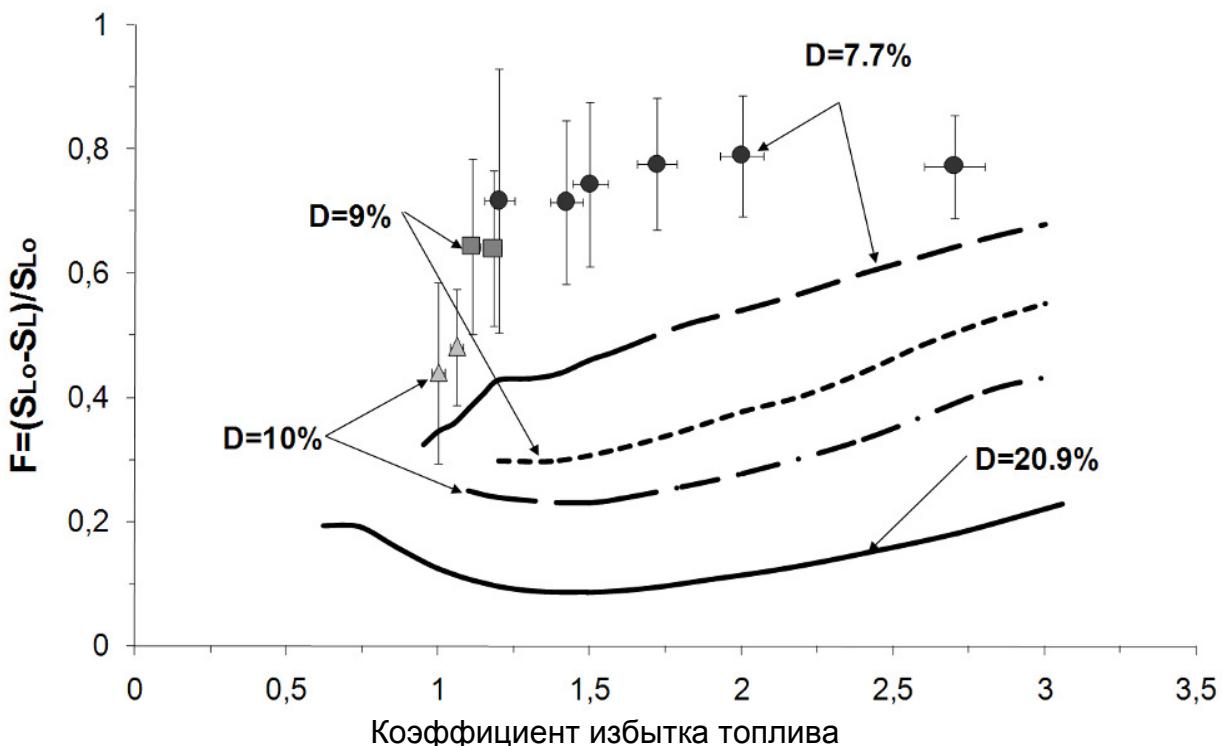


Рисунок 82. Зависимость эффективности действия добавки 0.04% ТМФ на скорость распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ с $D=7.7, 9, 10\%$ от коэффициента избытка топлива. Сплошная линия внизу рисунка соответствует результатам расчета для смесей $H_2/O_2/N_2$ с $D=20.9\%$ и добавке 0.1% ТМФ. Символы – измерения методом баланса потока тепла на поверхности горелки, линии – моделирование по механизму № 1 (Таблица 7).

Из Рисунка 82 можно также видеть, что в расчетах эффективность ингибиования увеличивается при уменьшении коэффициента разбавления D , такая же тенденция наблюдается и для полученных экспериментальных данных.

3.2.2. Анализ чувствительности скорости распространения пламени к константам скорости элементарных реакций в смесях $H_2/O_2/N_2$ с добавкой ТМФ

Для выяснения причин различного поведения зависимостей эффективности ингибиования от стехиометрического состава в пламенах смесей $C_xH_y/\text{воздух}$ и $H_2/\text{воздух}$ при введении в них добавки паров ТМФ, был проведен анализ чувствительности скорости распространения пламени к константам скорости элементарных химических реакций в водородо-воздушных ($D=20.9\%$) горючих смесях с добавкой 0.1% ТМФ, аналогично тому, как это описано в разделе 3.2.8 в случае пламен углеводородов.

На Рисунке 83 (а) показана зависимость максимальной концентрации атомов Н от коэффициента избытка горючего в пламени смесей $H_2/O_2/N_2$ без добавки и с добавкой паров

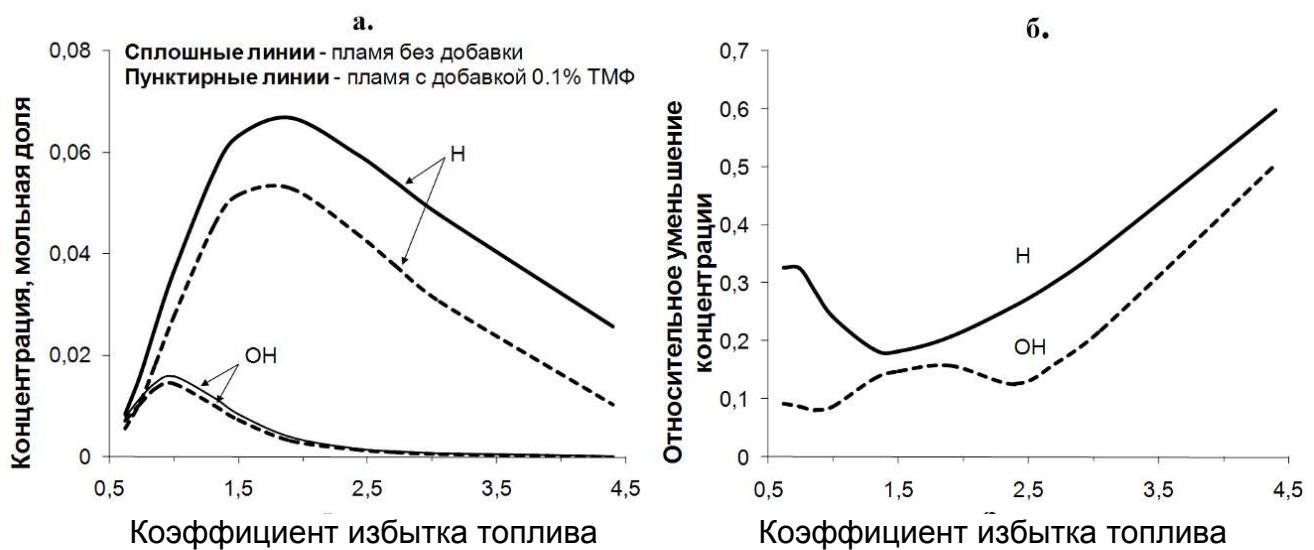


Рисунок 83. Зависимости максимальных концентраций активных радикалов от ϕ в пламенах водородо-воздушных смесей без добавки и с добавкой 0.1 % ТМФ (а), а так же относительное изменение максимальных концентраций Н и ОН при введении добавки 0.1% ТМФ в этих пламенах различного стехиометрического состава (б).

ТМФ, из которого видно, что его введение заметно уменьшило максимальную концентрацию атома Н. На Рисунке 83 (б) приведена зависимость относительного уменьшения концентрации

атома Н ($\Delta C_{H_{\max}}^0 = \frac{C_{H_{\max}}^0 - C_{H_{\max}}}{C_{H_{\max}}^0}$) от ϕ , который получен на основе результатов расчета

химической структуры адиабатического пламени смеси $H_2/O_2/N_2$ с добавкой 0.1 % ТМФ и без нее. Как можно видеть из Рисунков 83 (б) и 81, что зависимости $\Delta C_{H_{\max}}$ и F от ϕ демонстрируют очень схожее поведение - значения этих параметров в области богатых пламен почти монотонно увеличиваются с ростом ϕ .

На Рисунке 84 (а, б) показаны зависимости относительных вкладов в изменение скорости распространения пламен от коэффициента избытка топлива для наиболее важных элементарных реакций. Относительный вклад реакции определялся по формуле: $\xi = (S_L - S_L^{5A})/S_L \times 100\%$, где S_L и S_L^{5A} – рассчитанная скорость распространения пламени по исходному механизму и механизму, в котором предэкспонент константы скорости этой реакции увеличен в 5 раз, соответственно.

В пламенах смесей $H_2/O_2/N_2$ величина эффективности ингибиравания при добавке ТМФ возрастает с увеличением коэффициента избытка топлива, что связано с увеличением в богатых пламенах концентрации $HOPO$, являющегося, по сравнению с $HOPO_2$, более эффективным катализатором в циклах реакций рекомбинации Н с участием оксидов и оксикислот фосфора [89]. Реакция $HOPO_2 + H \rightarrow PO_2 + H_2O$ дает основной вклад в общий ингибирующий эффект добавки ТМФ в бедных ($\phi=0.7-0.9$) водородо-воздушных

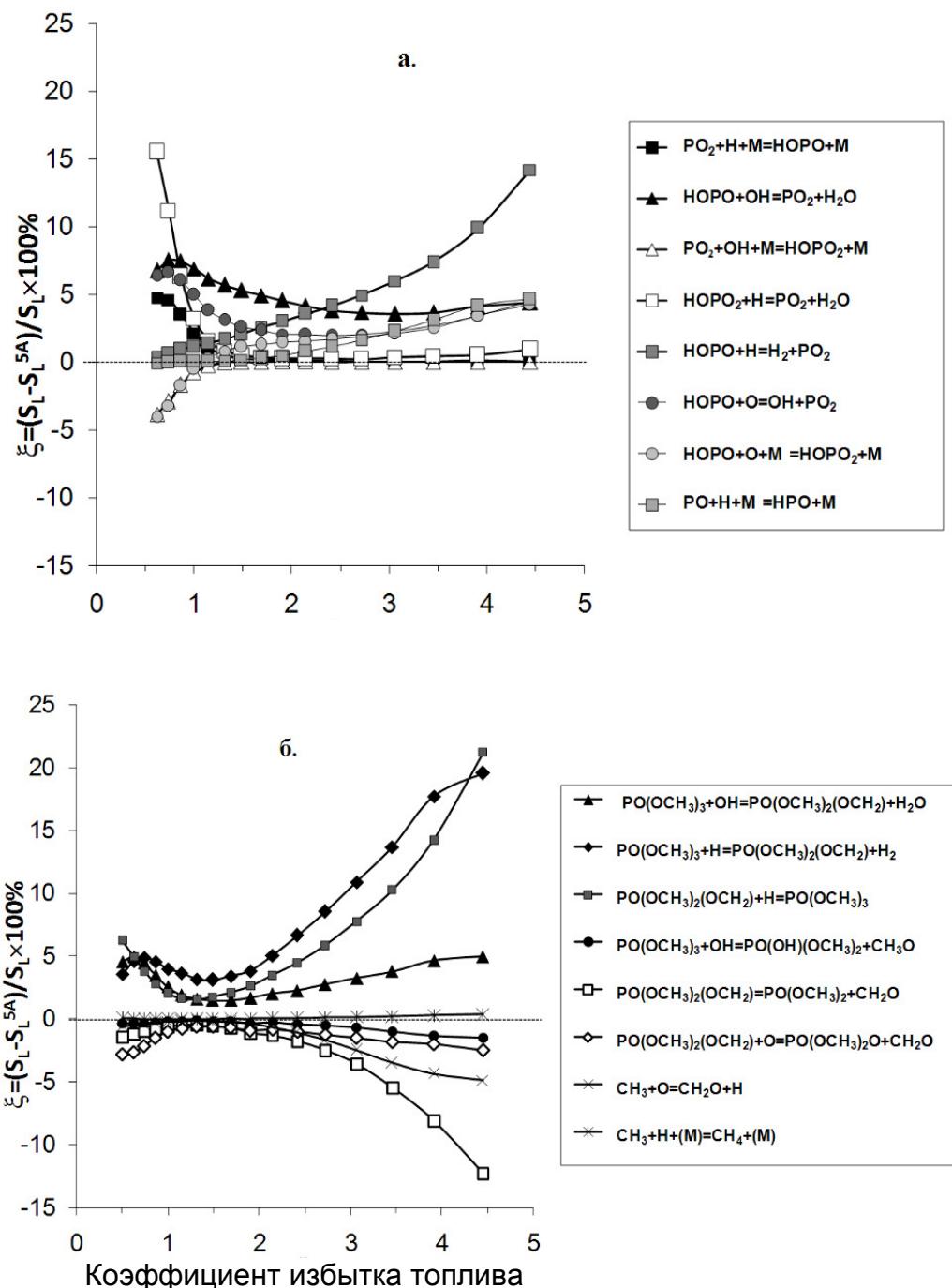


Рисунок 84. Зависимость относительного вклада элементарных реакций в уменьшение скорости распространения пламени водородо-воздушных смесей ($D=20.9\%$) с добавкой 0.1 % ТМФ от коэффициента избытка топлива.

пламенах. Аналогичный результат был получен и в пламенах углеводородо-воздушных смесей, в которых эта реакция также имеет наибольший вклад в бедных пламенах (Рисунок 102).

В области богатых ($\phi=1.1-2$) водородо-воздушных смесей вклад реакции $\text{HOPO}+\text{OH}\Rightarrow\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}$ в общий ингибирующий эффект ТМФ сильно увеличивается и становится преобладающим, но эта же самая реакция обуславливает уменьшение эффективности ингибирования в богатых углеводородо-воздушных пламенах (Рисунок 102). С увеличением ϕ от 1.5 до 4.5 на первый план выходит реакция $\text{HOPO}+\text{H}\Rightarrow\text{H}_2+\text{PO}_2$, а также реакции ТМФ и его первичного продукта превращения $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)$ (Рисунок 84 (б)):



Необходимо отметить, что в пропано-воздушных пламенах вклад этих реакций (3.9-3.11) в общий ингибирующий эффект добавки ТМФ составляет меньше 0.2%.

Ситуация с относительными вкладами наиболее важных элементарных реакций в пламенах $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ смесей с $D=9\%$ в диапазоне ϕ 1.1-1.9 аналогична той, что имеет место в водородо-воздушных пламенах ($D=20.9\%$). Вышеуказанные реакции представляют основные стадии каталитических циклов рекомбинации атомов Н с образованием H_2 в водородо-кислородных пламенах в основной зоне горения. Именно эти реакции обуславливают увеличение ингибирующего эффекта добавки ТМФ с ростом ϕ .

Для выявления ключевых реакций, которые отвечают за увеличение эффективности ингибирования F при уменьшении степени разбавления D, был выполнен анализ коэффициентов чувствительности скорости распространения пламен смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\phi = 1.6$, $D=7.7$, 9 и 20.9%) с добавкой 0.04% ТМФ к константам скорости элементарных реакций в механизме окисления водорода (Рисунок 85 (а)), а также к константам скорости реакций с участием ТМФ и продуктов его превращения (Рисунок 85 (б)).

Представленные на Рисунке 85 данные показывают, что роль реакции разветвления $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ очень заметно увеличивается с уменьшением коэффициента разбавления горючей смеси (уменьшением доли O_2 в смеси N_2+O_2). Основная причина этого заключается в уменьшении на ~900 К адиабатической температуры пламени при уменьшении степени разбавления D от 20.9% до 7.7%. Коэффициент чувствительности этой реакции в богатом ($\phi=1.6$) пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ возрастает в 4 раза при изменении степени разбавления D от 20.9% до 7.7%. При переходе от смесей с сильным разбавлением ($D = 7.7\%$ и $D = 9\%$) к воздушным ($D = 20.9\%$) коэффициент чувствительности реакции

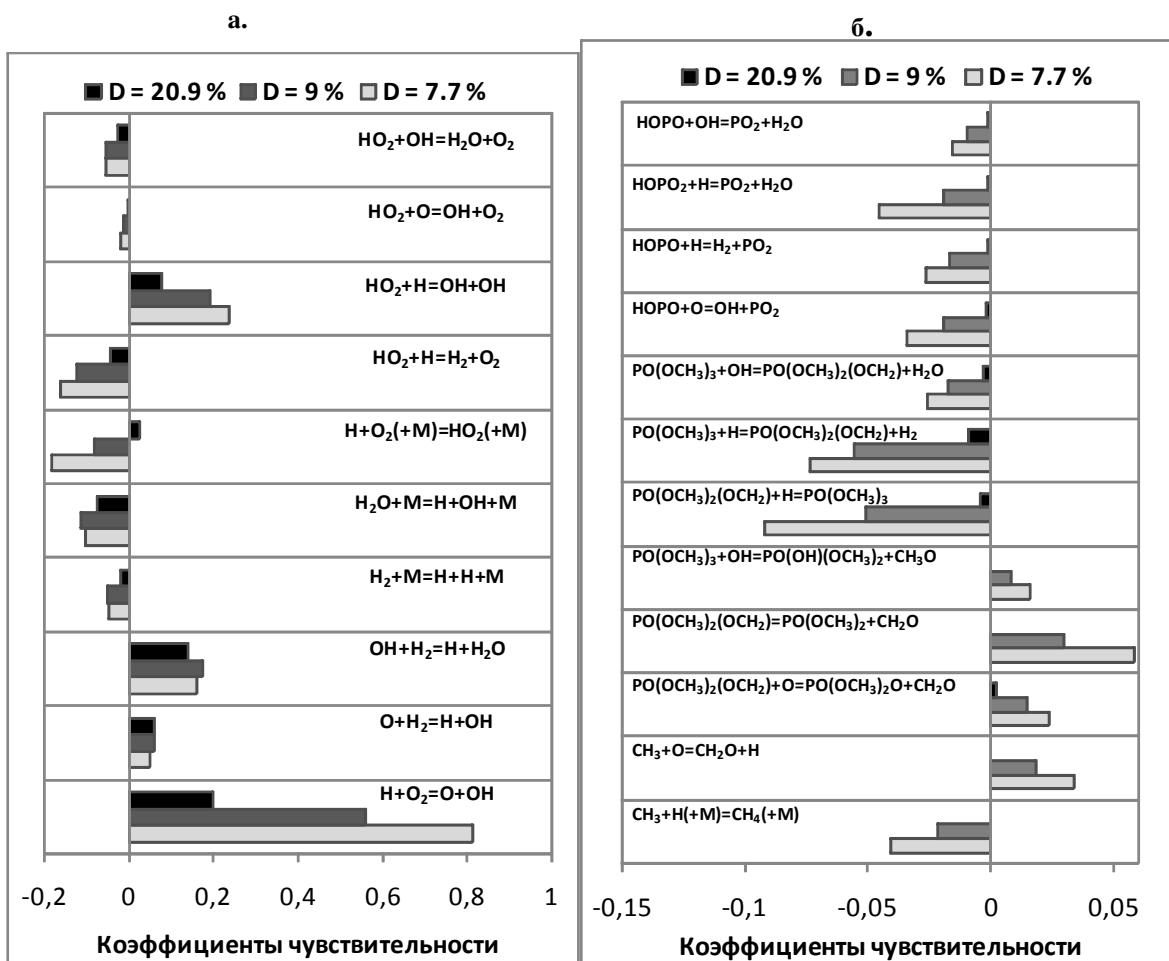


Рисунок 85. Коэффициенты чувствительности скорости распространения пламен смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\phi = 1.6$, D=7.7, 9 и 20.9) с добавкой 0.04 % ТМФ к константам скорости основных элементарных реакций механизма окисления водорода (а), а также к константам скорости реакций с участием ТМФ и продуктов его превращения (б).

рекомбинации $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) = \text{HO}_2 (+\text{M})$ меняет знак от отрицательных значений к положительному, что свидетельствует о изменении роли этой стадии при изменении адиабатической температуры в результате изменения доли инертного разбавителя в горючей смеси.

Анализ коэффициентов чувствительности скорости распространения пламен смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой 0.04 % ТМФ к константам скорости элементарных реакций окисления водорода и к константам скорости реакций с участием ТМФ и продуктов его превращения (Рисунок 85 (б)) показал, что с увеличением доли кислорода в горючей смеси (увеличении величины степени разбавления D) уменьшается важность процессов рекомбинации активных радикалов в реакциях с фосфорсодержащими соединениями. Например, для элементарных реакций (3.10) и (3.11) при увеличении D от 7.7% до 20.9%, коэффициенты чувствительности уменьшились в 8 и 20 раз, соответственно. Это изменение в несколько раз больше, чем

уменьшение коэффициентов чувствительности для реакций разветвления. 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.

3.2.3. Модернизация механизма ингибиования пламен добавками ТМФ

Анализ чувствительности скорости распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ с добавкой ТМФ к константам скорости элементарных реакций с участием фосфорсодержащих соединений (раздел 3.2.2) показал, что кинетика первичных стадий превращения ТМФ и его первичных продуктов (Таблица 18) сильно влияет на скорость распространения пламен этих смесей. Так как константы скорости для этих элементарных реакций не измерялись экспериментально, а были только оценены [79], то для лучшего согласования результатов измерений скорости распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ с добавкой ТМФ с данными численных расчетов нами были изменены значения предэкспонент констант скоростей этих реакций в соответствии со знаками коэффициентов чувствительности для соответствующих стадий.

Таблица 18. Реакции первичных превращений ТМФ в пламени, имеющие наибольшее влияние на скорость распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$

Реакция	A [79]	A измененная
$PO(OCH_3)_3 + H = PO(OCH_3)_2(OCH_2) + H_2$	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}

На Рисунке 86 представлены результаты расчетов скорости распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ с добавкой ТМФ с использованием механизма № 1 (Таблица 7), в котором были изменены константы скорости трех реакций первичных превращений ТМФ и его продуктов, а также результаты измерений. Как можно видеть, изменение только трех констант скоростей реакций в механизме позволило с удовлетворительной точностью описать экспериментальные данные по влиянию ТМФ на скорость распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$.

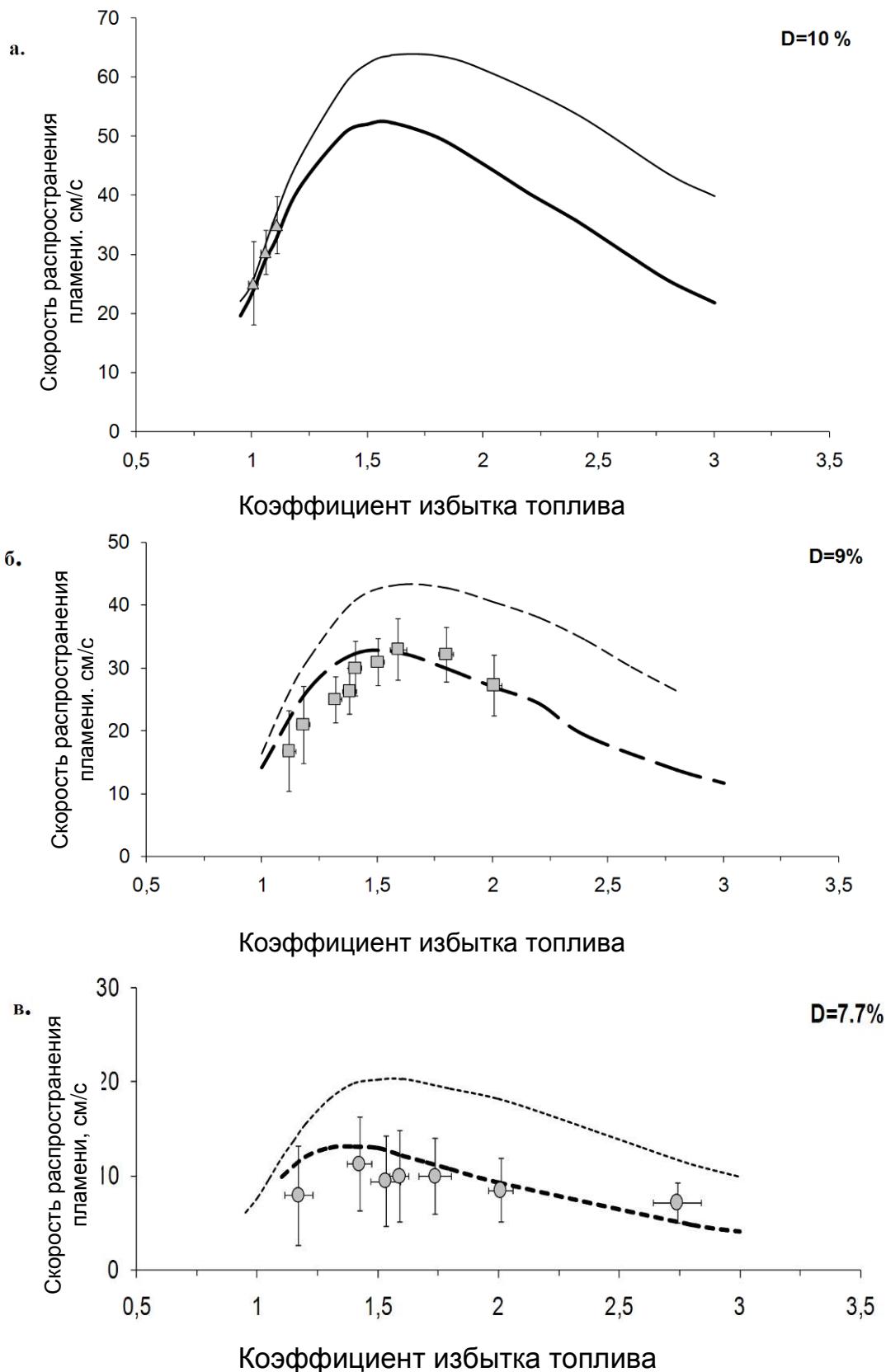


Рисунок 86. Скорость распространения пламен смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой 0.04% ТМФ при $D=10\%$ (а) 9% (б) и 7.7% (в) ($p=1$ атм. $T_0=35^\circ\text{C}$). Символы – измерения методом баланса потока тепла на поверхности горелки; линии – расчет с помощью исходного (тонкие линии) и измененного (толстые линии) механизма №1 (Таблица 7).

При этом результаты численного моделирования скорости распространения пламени околостехиометрической ($\phi=1.1$) метано-воздушной смеси с добавкой 0.06% ТМФ, полученные с использованием исходного и модифицированного механизма №1 отличаются между собой не более чем на 0.2%. Таким образом, описанная выше модификация механизма привела к более точному предсказанию с его помощью скорости распространения пламен как для углеводородо- так и водородо-кислородных смесей с добавками ТМФ в широком диапазоне коэффициентов избытка топлива.

Таким образом, результатами проведенных исследований являются:

1. Измерена зависимость скорости распространения пламен от коэффициента избытка топлива для водородо-кислородных смесей с различной степенью разбавления ($D = 7.7\%, 9\% \text{ и } 20.9\%$) без добавки и с добавкой ТМФ. Установлено, что химико-кинетический механизм ингибирования пламен добавками ТМФ [79] неудовлетворительно описывает экспериментальные данные по скорости распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ с добавкой ТМФ во всем изученном диапазоне коэффициентов избытка топлива.
2. Выявлены наиболее важные элементарные химические реакции, которые обуславливают различия в поведении эффективности действия добавки ТМФ в пламенах бедных и богатых смесей $H_2/O_2/N_2$ с помощью анализа чувствительности скорости распространения пламен к константам скорости реакций. Установлено, что ингибирующий эффект ТМФ в пламенах смесей $H_2/O_2/N_2$ увеличивается при уменьшении степени разбавления (уменьшении доли кислорода в искусственном воздухе), поскольку при этом скорость реакций рекомбинации ключевых атомов и радикалов H , OH , O в реакциях с фосфорсодержащими соединениями увеличивается более сильно, чем скорость их образования в реакциях разветвления цепей.
3. Предложен оптимальный химико-кинетический механизм ингибирования пламен добавками ТМФ, позволяющий с удовлетворительной точностью описать экспериментально измеренные зависимости скорости распространения пламен водородо-воздушных и углеводородо-воздушных смесей с добавками ТМФ от коэффициента избытка топлива.

3.2.4. Скорость распространения пламени $H_2/O_2/N_2$ с добавкой $Fe(CO)_5$

На Рисунке 87 показана зависимость скорости распространения пламени от коэффициента избытка топлива для смеси $H_2/\text{воздух}$ без добавки и с добавкой 100 ppm атомарного железа при давлении 1 атм. Атомарное железо рассматривалось как эквивалент добавки $Fe(CO)_5$. Экспериментальные данные по скорости пламени без добавки [270] также приведены на Рисунке 87. Хорошее согласие между литературными данными и результатами расчетов подтверждают корректность использованного механизма в рассматриваемых условиях. Результаты моделирования показывают, что эффективность действия ингибитора зависит от коэффициента избытка топлива. Использованная для численных расчетов модель представляет комбинацию двух подмеханизов - [127] и [228].

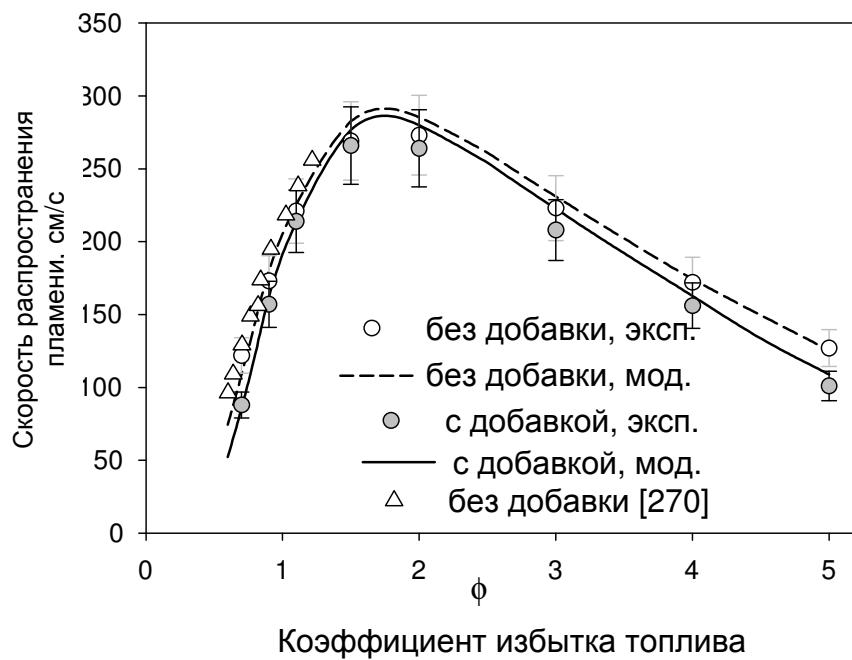


Рисунок 87. Скорость распространения пламени $H_2/\text{воздух}$ при атмосферном давлении без добавки и с добавкой 100 ppm $Fe(CO)_5$ в зависимости от коэффициента избытка топлива; символы - эксперимент, линии - моделирование.

На Рисунке 88 показана зависимость эффективности ингибиования пламени добавкой $Fe(CO)_5$ от коэффициента избытка топлива, выраженная как относительное уменьшение скорости распространения пламени при введении добавки Fe ($F = (u_0-u)/u_0$, где u_0 - скорость пламени без добавки, u - скорость пламени с добавкой атомов Fe). Из приведенных на Рисунке 88 данных следует, что эффективность ингибиования имеет минимум при $\phi \approx 2$ по результатам моделирования и при $\phi \approx 1.5$ по данным экспериментов.

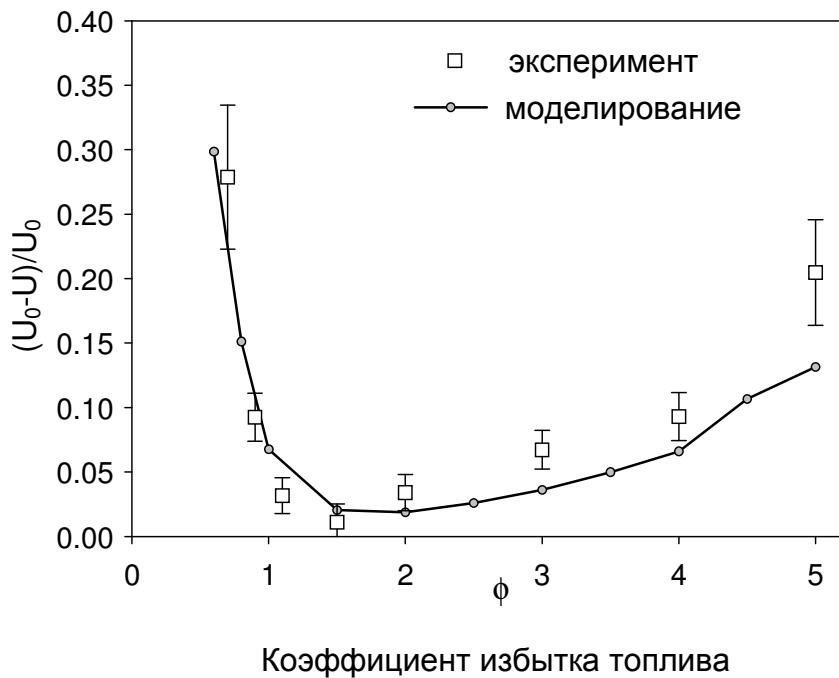


Рисунок 88. Эффективность ингибиования пламени $H_2/\text{воздух}$ при введении добавки 100 ppm $Fe(CO)_5$ при атмосферном давлении, выраженная как относительное уменьшение скорости распространения пламени при введении ингибитора $(U_0 - U)/U_0$ в зависимости от коэффициента избытка топлива; символы - эксперимент, линии - моделирование.

Нужно заметить, что, несмотря на хорошее согласие между измеренными и рассчитанными величинами скорости распространения пламени, согласие между рассчитанными и измеренными величинами эффективности ингибиования не достаточно удовлетворительное. Это связано с ошибками определения величины эффективности ингибиования из-за низкой точности измерения скорости распространения как в пламенах без добавки, так и с добавкой $Fe(CO)_5$. Изменение состава исходной горючей смеси в бедную или богатую область приводит к увеличению эффективности ингибиования. Как можно видеть на Рисунке 88, добавка $Fe(CO)_5$ сильнее ингибирует бедные пламена $H_2/\text{воздух}$ по сравнению с богатыми.

Эффективность ингибиования пламен $H_2/\text{воздух}$ добавкой атомарного железа, выраженная как относительное уменьшение скорости распространения пламени при введении ингибитора, сильно зависит от коэффициента избытка топлива в исходной горючей смеси. Как экспериментальные результаты, так и данные численного моделирования показывают, что минимальная эффективность ингибиования наблюдается при $\phi \approx 2$ и максимальный ингибирующий эффект имеет место в бедных горючих смесях.

3.2.5. Скорость распространения пламени в смеси CO/H₂/O₂/N₂ с добавкой ТМФ

На Рисунке 89 показаны результаты измерений и расчета скорости распространения пламен смесей CO/H₂/O₂/N₂ ($H_2/CO=5/95$, $O_2/N_2=21/79$) без добавки и с добавкой 0.03% ТМФ в зависимости от коэффициента избытка горючего. Моделирование проводилось с использованием механизма, включающего подмеханизм ингибиования ФОС [84, 89]. Эксперимент и моделирование показывает в целом удовлетворительное взаимное согласие по скорости горения этих пламён без добавки. Для богатых пламен с $\phi=4$ и 5 расхождение превышает заявленную погрешность применённого метода $\pm 8\%$ и равняется 14 % ($\phi=4$) и 16% ($\phi=5$).

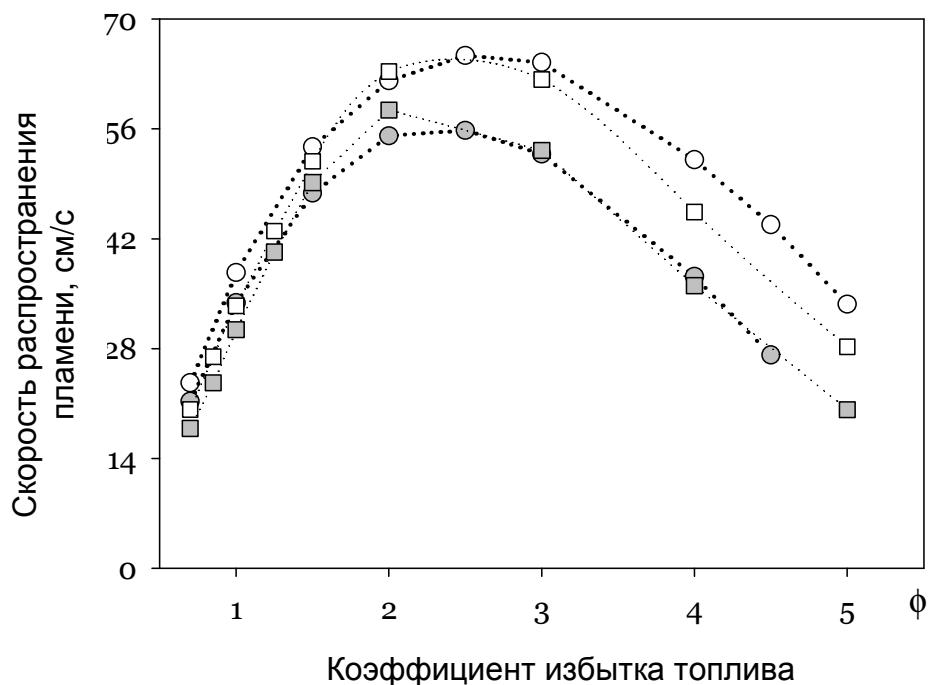


Рисунок 89. Зависимость измеренной (квадраты) и рассчитанной (круги) скорости распространения пламени сингаз/воздух без добавки (светлые символы) и с добавкой 300 ppm ТМФ (серые символы) от коэффициента избытка топлива.

В случае пламён сингаз/воздух с добавкой ингибитора наблюдается лучшее согласие между результатами расчетов и экспериментальными данными, чем в метановых пламенах [282]. Лучшее согласие данных измерений и моделирования объясняется высокой предсказательной способностью механизма ингибиования пламен фосфорорганическими соединениями. Также имеет значение более простая (по сравнению с углеводородами) химия горения богатых пламён синтез-газа, т.е. при горении синтез-газа практически не образуются тяжелые углеводороды (сажистые прекурсоры), взаимодействие которых с соединениями фосфора практически не изучено.

На Рисунке 90 приведены зависимости эффективности действия добавки ТМФ ($E = \frac{u_0 - u}{u_0} \times 100\%$, где u_0 – скорость пламени без добавки, u – скорость пламени с добавкой 0.03% ТМФ) от коэффициента избытка горючего, вычисленные из данных экспериментов и расчётов.

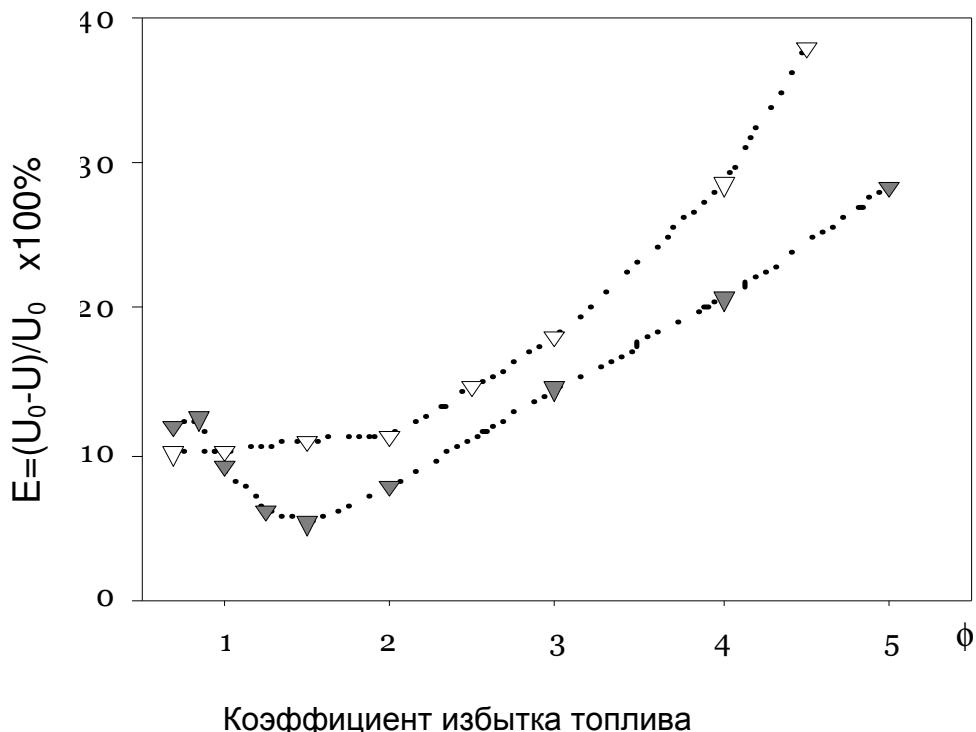


Рисунок 90. Зависимость эффективности ингибиции, выраженная как относительное уменьшение скорости распространения пламени при добавке 300 ppm ТМФ, определенная как из данных эксперимента (серые символы), так и по данным численного расчета (светлые символы).

Из результатов измерений следует, что зависимость эффективности ингибиции от коэффициента избытка горючего имеет минимум при $\phi=1.5$ (эффективность около 5%), при этом в бедном пламени эффективность достигает 11%, а в богатых пламенах при $\phi=5$ достигает 28%. Данные моделирования предсказывают монотонный рост эффективности ингибиции с увеличением коэффициента избытка горючего. При этом в диапазоне $\phi = 0.7 \div 1.5$ величина Е изменяется слабо в пределах $\pm 1\%$, а с $\phi=2$ и более эффективность ингибиции растет быстро и достигает 41% при $\phi=4.5$. Необходимо отметить, что при концентрации ТМФ 0.03% по объему эффективность ингибиции весьма велика по сравнению с углеводородными пламенами, особенно в достаточно богатых пламенах.

Хорошо известно, что ингибиование пламени при введении фосфорсодержащих веществ, а также других химически активных ингибиторов, происходит в результате гибели

активных радикалов - носителей цепных реакций в пламенах - в катализитических реакциях рекомбинации. Для понимания процессов, ответственных за различную эффективность в пламенах с различным коэффициентом избытка топлива, был сопоставлен и количественно оценен ингибирующий эффект для ключевых соединений в пламени путем интегрирования профилей скорости их образования как функции расстояния от фронта пламени. Этот подход был ранее успешно применен в работе [283].

На Рисунке 91 приведена интегральная скорость образования H , O , и OH в реакциях с участием фосфорсодержащих веществ как функция коэффициента избытка топлива в пламени с добавкой ТМФ. Хорошо видно (по знаку скорости образования веществ), что добавка ТМФ приводит к гибели H и атомов O в пламени и образованию радикалов OH . Минимум на кривой для H наблюдается при $\phi \approx 2$, в то время как для O и OH экстремумы наблюдаются при $\phi = 1.5$. Интегральная скорость образования O и OH близка по абсолютной величине, но обратная по своему знаку, особенно при $\phi = 2.5 \div 4.5$.

Кроме того, добавка ТМФ обеспечивает дополнительный канал для образования OH . Это достаточно неожиданный результат, т.к. ранее считалось установленным фактом, что соединения фосфора в основном катализируют рекомбинацию H и OH . Теперь стало ясно, что это происходит не во всех пламенах. Разумеется, рекомбинация H и OH происходит в

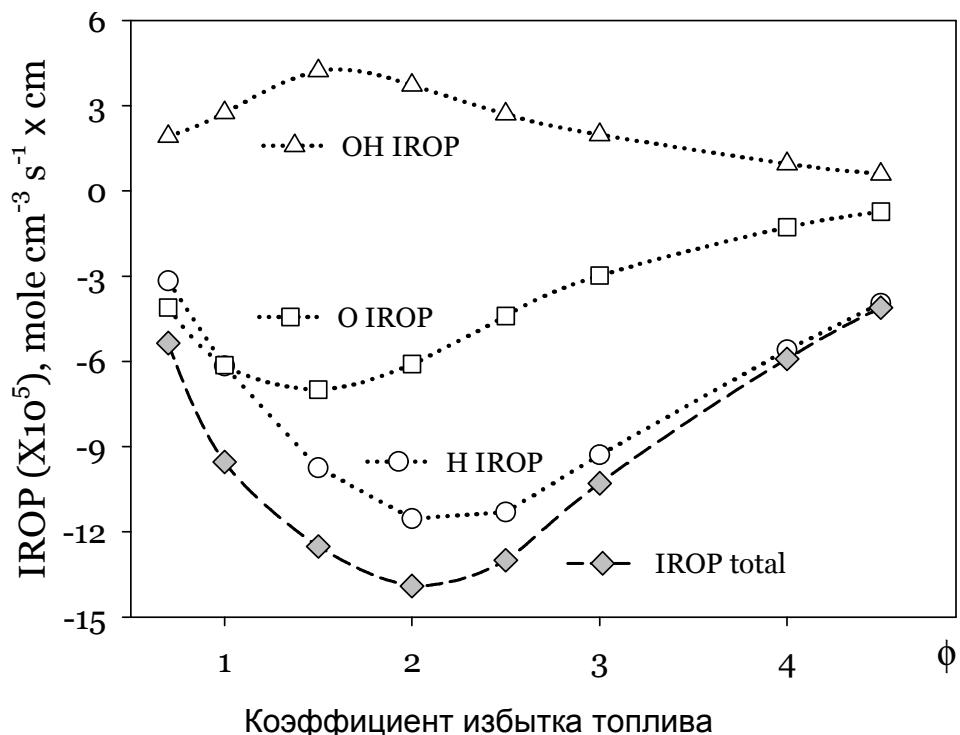


Рисунок 91. Интегральная скорость образования H , O , и OH и общая скорость образования всех этих соединений в реакциях с участием фосфорсодержащих веществ в пламени сингаз/воздух с добавкой 300 ppm ТМФ как функция коэффициента избытка топлива.

отдельных реакциях, но интеграл результирующей скорости образования OH положителен во всех изученных пламенах. В этой связи представляет интерес применить данный поход к оценке скорости образования носителей цепи в пламенах углеводородов и водорода с добавкой ФОС. Интересно отметить, что зависимости на Рисунке 90 имеют некоторые общие черты с аналогичными данными для пламени H₂/воздух с добавкой атомарного железа [283]. При этом суммарная скорость образования Н, О, OH имеет минимум при $\phi=2$, как можно видеть из Рисунка 91. Как было показано ранее в работе [283] неправильно предполагать, что эффективность ингибиования определяется только скоростью гибели активных центров - носителей цепных реакций в пламени. Это предположение находится в противоречии с результатами моделирования, приведенными на Рисунке 90.

Таблица 19. Интегральная скорость реакции CO + OH = CO₂ + H^{**} в пламени без добавки (I₀) и с добавкой (I) 300 ppm ТМФ и относительное уменьшение интегральной скорости

$$\text{реакции в пламени с добавкой ТМФ } \Delta I = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100\%$$

ϕ	I ₀	I	$\Delta I, \%$
0.7	1.60*10 ⁻⁴	1.52*10 ⁻⁴	5.03
1	2.88*10 ⁻⁴	2.71*10 ⁻⁴	5.89
1.5	4.20*10 ⁻⁴	3.94*10 ⁻⁴	6.24
2	4.73*10 ⁻⁴	4.38*10 ⁻⁴	7.33
2.5	4.72*10 ⁻⁴	4.14*10 ⁻⁴	12.21
3	4.33*10 ⁻⁴	3.581*10 ⁻⁴	17.28
4	2.99*10 ⁻⁴	2.10*10 ⁻⁴	29.72
4.5	2.41*10 ⁻⁴	1.38*10 ⁻⁴	42.75

** – в механизме [157] эта реакция представлена как три независимых канала превращения с различными константами скорости; в данном случае представлена сумма скоростей реакций по этим трем каналам.

По данным МакЛина с соавторами [158] реакция CO + OH = CO₂ + H имеет максимальный коэффициент чувствительности по скорости распространения в пламенах синтез-газ/воздух (за исключением самых богатых смесей), которая по данным Вагелополоса и соавт. [284] представляет собой основной путь окисления CO в CO₂. Поэтому логично предположить, что изменение скорости этой реакции при введении в пламя ингибитора должно коррелировать с глубиной ингибиования E. Для проверки данного предположения мы сравнили интегрированные результирующие скорости реакции CO + OH = CO₂ + H в пламенах без добавки в пламенах с добавками (Таблица 19). Зона интегрирования включает только реакционную зону, но не всю зону

пламени, так как эффективность ингибиования главным образом относится к гибели ключевых радикалов вблизи зоны их максимальной концентрации в пламени.

На Рисунке 92 приведены зависимости E и ΔI от коэффициента избытка горючего. Обе кривые выражают эффективность действия добавки ТМФ на различные характеристики пламён: в одном случае на скорость распространения пламени, а во втором – на результирующую скорость ключевой реакции. Между обеими зависимостями наблюдается удовлетворительная корреляция. Следует отметить, что данное совпадение получено для пламён синтез-газа с соотношением $\text{CO:H}_2 = 95:5$, т.е. когда в топливной смеси преобладает CO . Применение данного подхода для горючих смесей с более высоким содержанием водорода потребует дополнительных исследований.

Таким образом, из сказанного выше следует, что механизм ингибиования пламен синтез-газ/воздух соединениями фосфора основан на снижении скорости реакции $\text{CO} + \text{OH}$. Как видно из профилей концентрации радикала OH в пламенах без добавки и с добавкой 0.03% ТМФ, показанных на Рисунке 93, снижение скорости происходит благодаря снижению концентрации OH при введении в пламя ингибитора. При этом уменьшение концентрации OH

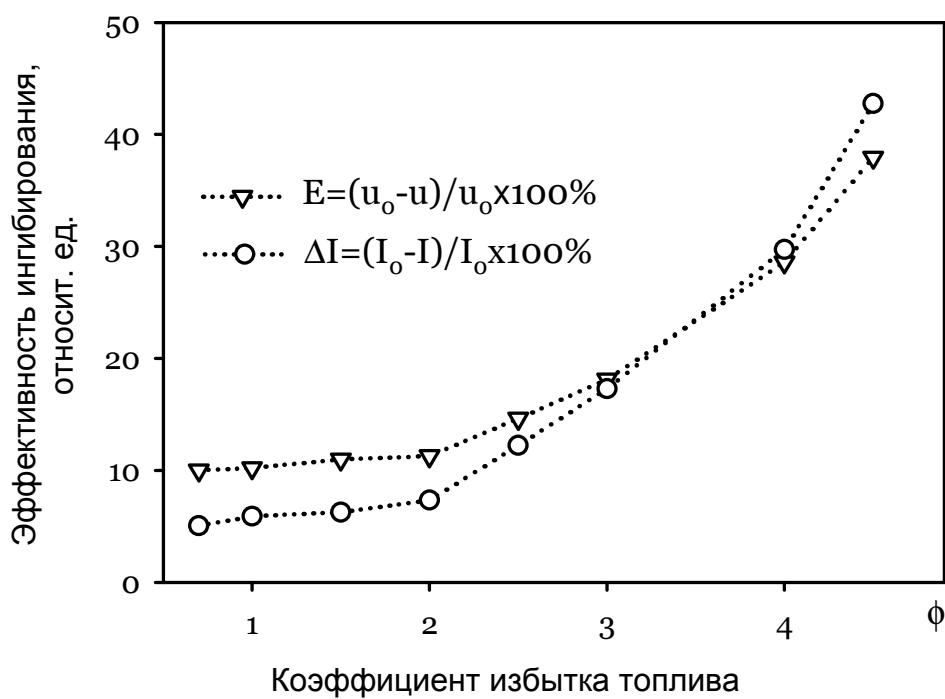


Рисунок 92. Зависимость эффективности ингибиования пламени сингаз/воздух с добавкой 300 ppm ТМФ при атмосферном давлении от коэффициента избытка топлива, выраженной как относительное уменьшение скорости распространения пламени (треугольники) и относительное уменьшение интегральной скорости реакции $\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$ (кружки) при введении добавки ингибитора.

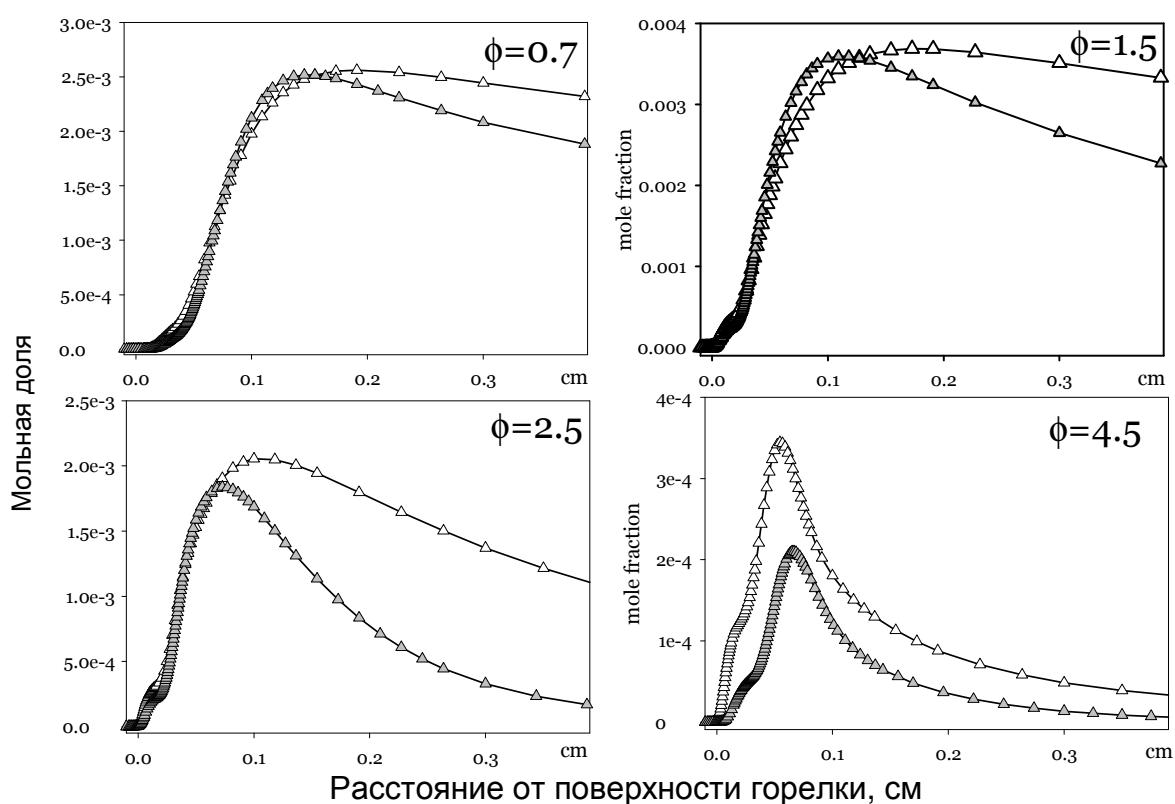


Рисунок 93. Профили концентрации OH в пламени без добавки (светлые символы) и в пламени с добавкой 300 ррм ТМФ (серые символы) при различных значениях коэффициента избытка топлива.

возрастает с ростом коэффициента избытка горючего и достигает 40% (по максимальным значениям концентрации) в пламени с $\phi=4.5$. В результате наблюдается снижение интеграла результирующей скорости реакции $\text{CO} + \text{OH}$ в пламени с добавкой (Таблица 19).

Теперь необходимо объяснить, почему, несмотря на увеличение скорости образования радикалов OH в реакциях с участием соединений фосфора добавка ТМФ снижает концентрацию гидроксила. Понятно, что снижение концентрации радикалов OH в ингибированных пламенах, несмотря на увеличение скорости их образования в реакциях с участием ингибитора, происходит из-за снижения скорости образования гидроксила в реакциях окисления синтез-газа. При этом падение скорости образования OH в реакциях горения синтез-газа значительно больше скорости их образования в реакциях с участием соединений фосфора. Это в свою очередь происходит благодаря падению концентрации атомов водорода и кислорода в реакциях каталитической рекомбинации с участием ингибитора. На Рисунке 94 показаны концентрации H и O в пламенах без добавки с добавкой 0.03% ТМФ. Снижение концентрации радикалов OH, по-видимому, происходит вследствие снижения результирующей скорости реакций, скорость которой в большей степени зависит от концентрации H и O. Основной вклад в снижение концентрации OH вносят, по-видимому, следующие реакции:

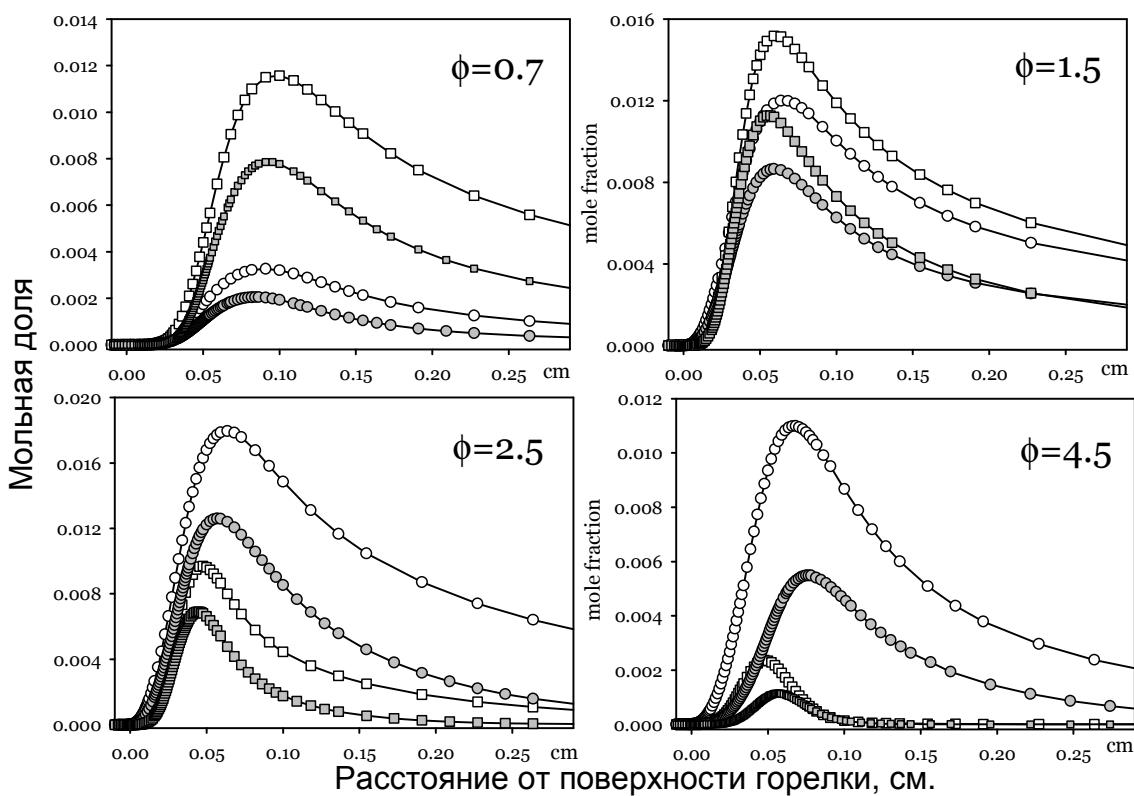


Рисунок 94. Профили концентрации Н (кружки) и О (квадраты) в пламени без добавки (светлые символы) и в пламени с добавкой 300 ppm ТМФ (серые символы) при различных значениях коэффициента избытка топлива.



Для проверки данного предположения были проанализированы скорости данных реакций в пламенах без добавки и с добавкой 0.03% ТМФ для горючих смесей с $\phi=2.5$ и 4.5. На Рисунке 95 приведены профили результирующих скоростей по зоне пламени реакций 3.12-3.15. При введении ингибитора в пламя с $\phi=2.5$ скорость реакций 3.12 и 3.13 не меняется или меняется мало. Основной вклад в снижение скорости образования OH вносят реакции 3.14 и 3.15 с участием HO₂ в низкотемпературной области пламени. Вклад реакции 3.14 в снижение концентрации OH особенно значителен, поскольку в ней образуется сразу 2 гидроксильных радикала.

В пламени с $\phi=4.5$ при добавлении ТМФ заметно снижается скорость всех четырех реакций, однако, если максимальная скорость реакций 3.12 и 3.13 уменьшается в 1.7-1.8 раза, то максимальная скорость реакции 3.14 снижается почти в 3 раза. Роль реакции 3.15 в этих процессах мала из-за заметно меньшей величины ее результирующей скорости.

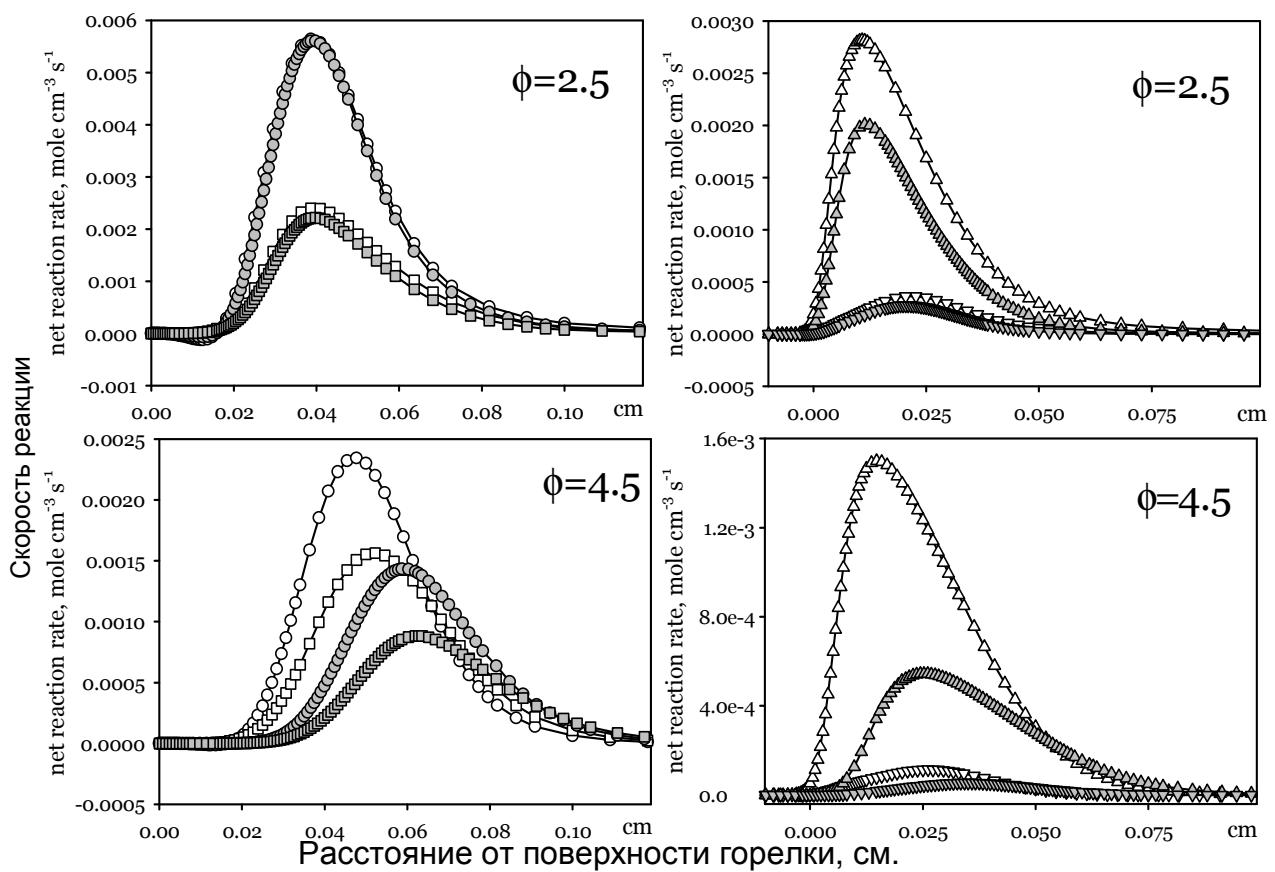


Рисунок 95. Профили скорости реакций 3.12 (кружки), 3.13 (квадраты), 3.14 (треугольники), и 3.15 (перевернутые треугольники) в пламени сингаз/воздух при атмосферном давлении без добавки (светлые символы) и с добавкой 300 ppm ТМФ (серые символы) при различных значениях коэффициента избытка топлива.

Таким образом, механизм ингибиования пламен синтез-газ/воздух добавками ТМФ схематически можно свести к следующему. Расходование в реакциях каталитической рекомбинации атомов Н и О с участием оксикислот и оксидов фосфора приводит к снижению их концентрации в пламенах. В результате снижается результирующая скорость реакций образования гидроксила, входящего в механизм окисления синтез-газа, что приводит к уменьшению концентрации радикалов OH. Это, в свою очередь, понижает скорость ключевой реакции окисления монооксида углерода $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$, которая в значительной степени определяет скорость распространения пламен. Интересно отметить, что образование OH в реакциях с участием фосфорсодержащих соединений не оказывает определяющего влияния на эффективность ингибиования, что является неожиданным и интересным результатом. Необходимо отметить, что предложенная схема является упрощенной и не учитывает все факторы, влияющие на зависимость эффективности ингибиования от ϕ .

Несмотря на различия в химии горения водорода и синтез-газа, наблюдается некоторое сходство в поведении эффективности ингибиования в зависимости от коэффициента избытка горючего. В пламенах синтез-газа и водорода [282, 285] эффективность ингибиования растет с увеличением ϕ и достигает максимума в самых богатых пламенах. Более того, в случае углеводородных пламен моделирование предсказывает увеличение эффективности ингибиования с увеличением ϕ от 0.8 до 1.2-1.3 [282], которые прекращается из-за накопления неактивных фосфорорганических продуктов распада ТМФ в более богатых пламенах. Ранее [89] наличие максимума зависимости эффективности ингибиования объясняли увеличением концентрации более эффективного катализатора рекомбинации активных центров в богатых пламенах НОРО и, следовательно, увеличением скорости расходования радикалов с ростом коэффициента избытка горючего. В данной работе было показано, что зависимость скорости расходования Н, О и OH имеет максимум при $\phi=2$. На основании всего сказанного можно также предположить, что высокая эффективность ингибиования связана еще и с низкой температурой пламён вблизи богатого концентрационного предела распространения пламени (для пламени синтез-газ/воздух с $\phi=4.5$ равна $T_{max}=1535$ К). При таких низких температурах процессы разветвления протекают с низкой скоростью из-за высокого активационного барьера, в то время как реакции ингибиования имеют, в общем, более низкие энергии активации и менее чувствительны к температуре.

Используемый в расчётах механизм реакций фосфорсодержащих соединений [84, 89] в целом продемонстрировал хорошую предсказательную способность. Однако использованная модель не предсказывает существование минимума на зависимости эффективности ингибиования от коэффициента избытка горючего при $\phi=1.5$. Это, по-видимому, указывает на все еще существующие недостатки механизма ингибиования пламен фосфорорганическими соединениями.

3.2.6. Скорость распространения пламени в смеси CH₄/O₂/N₂ с добавкой ТМФ

Зависимость скорости распространения пламени смесей CH₄/O₂/N₂ с добавкой ТМФ от их состава измерялась с помощью описанного в разделе 2.10 метода. На Рисунке 96 (а) и (б) показаны графики зависимости скорости распространения пламен смесей CH₄/O₂/N₂ от их стехиометрического состава при введении в них добавки 0.06 % ТМФ и без нее. Измерения проводились в диапазоне коэффициента избытка горючего от 0.7 до 1.4, начальная температура горючей смеси составляла 35°С. Также на этих графиках для сопоставления с экспериментальными данными приведены результаты численного моделирования скорости распространения пламени. Для расчета скорости

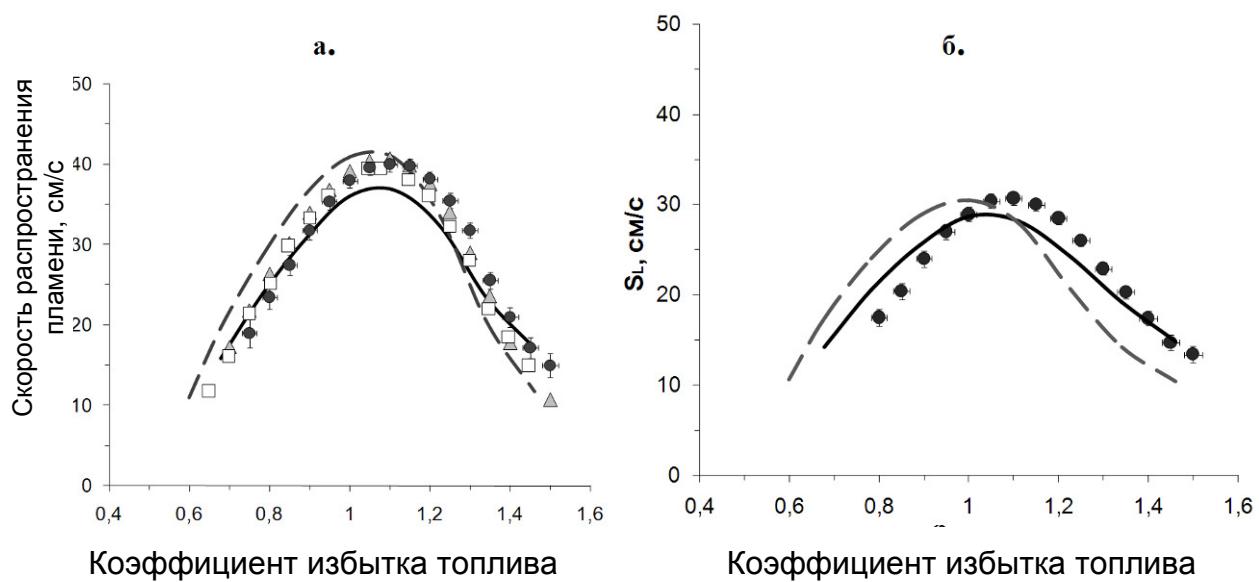


Рисунок 96. Зависимость скорости распространения пламени от состава метано-воздушной смеси без добавки (а) и с добавкой 0.06 % ТМФ ($p=1$ атм. $T_0=35^0\text{C}$). Сплошные и пунктирные линии – расчет по механизму № 1 и № 3, соответственно; кружки – измерения методом баланса потока тепла на поверхности горелки; квадраты и треугольники – литературные данные [286] и [287], соответственно.

распространения были использованы химико-кинетические механизмы № 1 и № 3 (см. Таблица 7), состоящие из подмеханизмов для окисления легких углеводородов Куррана [244] и GRI 3.0 [228], соответственно, и подмеханизма деструкции ФОС Вестбрука и сотр. [276]. Также на Рисунке 96 показаны полученные в работах Коннова [286] и де Гойя [287] с помощью аналогичного метода измерений данные по скорости распространения метано-воздушных пламен различного состава. Так как в наших условиях измерения были выполнены при повышенной температуре, то по известной зависимости скорости горения метано-воздушных смесей от температуры [226], литературные данные, полученные при 25^0C , были откорректированы на 35^0C .

Как можно видеть из Рисунка 96 (а), литературные данные удовлетворительно согласуются с нашими измерениями. Также видно, что для пламен с $\phi \approx 1$ расчет по механизму №3 лучше согласуются с экспериментом, а механизм № 1 лучше описывает результаты измерений в бедных и богатых смесях.

На Рисунке 97 приведена зависимость эффективности действия добавки ТМФ от ϕ , выраженная как:

$$F = (S_{L0} - S_L) / S_{L0} \quad (3.16)$$

где S_{L0} и S_L – скорости распространения пламен $\text{CH}_4/\text{воздух}$ без добавки и с добавкой ТМФ, соответственно. Поскольку величина F чувствительна к ошибке измерения скорости распространения пламен, то для богатых смесей, для которых разница между S_{L0} и S_L не превышает величины ошибки их измерения – погрешность определения F составляет около 100 %.

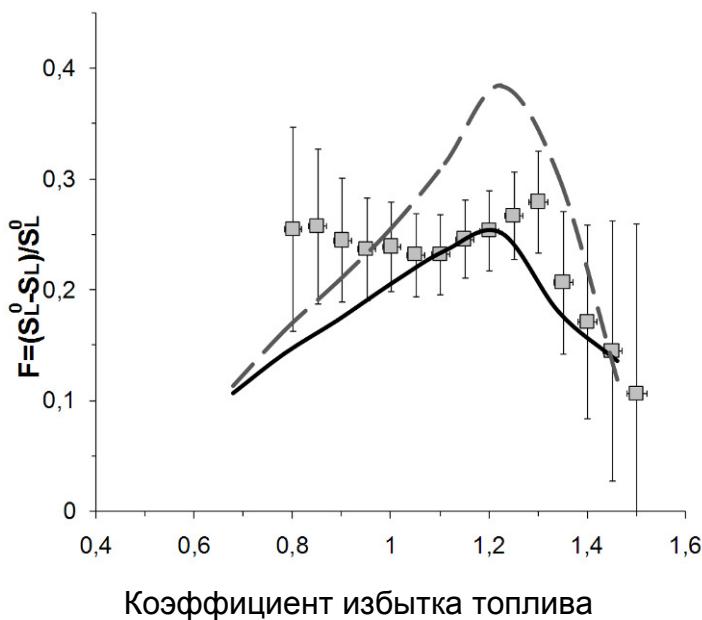


Рисунок 97. Зависимость эффективность действия добавки 0.06 % ТМФ на скорость распространения пламен от коэффициента избытка топлива в метано-воздушной горючей смеси. Сплошные и пунктирные линии – расчет по механизму № 1 и № 3, соответственно; символы – эксперимент.

Как можно видеть из Рисунка 97, численный расчет предсказывает увеличение эффективности действия добавки ТМФ с увеличением ϕ от 0.7 до 1.2 и последующее ее уменьшение для более богатых смесей. В эксперименте также наблюдается резкое уменьшение эффективности в богатых пламенах в диапазоне ϕ от 1.3 до 1.5. Для бедных и стехиометрических смесей CH₄/воздух зависимость F от ϕ в эксперименте имеет немонотонную тенденцию, которая не описывается моделированием. Наиболее вероятно, что это связано с несовершенством использованного химико-кинетического механизма, в том числе как подмеханизма для фосфорсодержащих соединений, так и подмеханизма превращений углеводородов, а также с увеличением ошибки вычисления величины F в области бедных и богатых пламен.

3.2.7. Скорость распространения пламени в смеси C₃H₈/O₂/N₂ с добавкой ДММФ и ТМФ

Зависимость скорости распространения пламени стехиометрической ($\phi=1$) смеси C₃H₈/воздух (0.04/0.96, T₀=95°C) от концентрации добавки ДММФ ((CH₃O)₂(CH₃)PO) измерялась методом горелки Маха-Хебра. На Рисунке 98 представлены полученные данные, нормированные на величину скорости распространения пламени C₃H₈/воздух без добавки ДММФ. Скорость

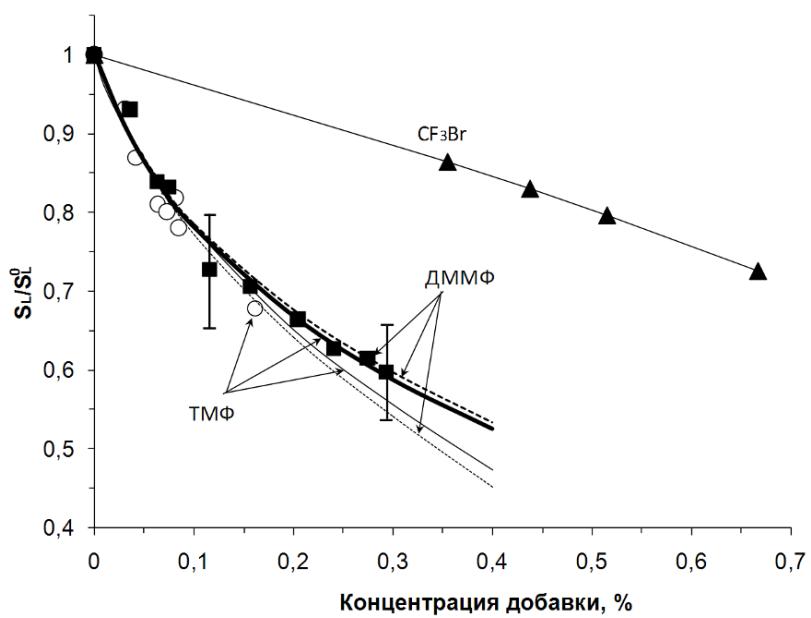


Рисунок 98. Зависимость скорости распространения стехиометрического ($\phi=1.0$) пламени смеси $C_3H_8/\text{воздух}$ от концентраций добавки ФОС ($p=1$ атм, $T_0=95^{\circ}\text{C}$), нормированная на величину скорости распространения пламени без добавки ФОС. Квадраты – эксперимент для ДММФ; круги и треугольники – литературные данные [251] для ТМФ и CF_3Br , соответственно. Жирные линии – расчет с помощью механизма № 1; тонкие линии – расчет с помощью механизма № 2 (пунктирные линии – ТМФ, сплошные линии – ДММФ).

распространения пропано-воздушного пламени с добавкой ДММФ была измерена при его концентрации в горючей смеси до 0.3%, так при более высокой его концентрации на данной горелке происходит отрыв пламени. С помощью этого метода ранее был изучен эффект добавки ТМФ ($(CH_3O)_3PO$) в концентрации до 0.15 % об. на скорость распространения пламени стехиометрической смеси $C_3H_8/\text{воздух}$. Также на Рисунке 98 представлены результаты численного моделирования для этих пламен с использованием химико-кинетических механизмов №1 и №2 (см. Таблица 7). Механизм №1 включал в себя подмеханизм для окисления углеводородов Куррана [244] и подмеханизм для деструкции ФОС Вестброка и сотр. [276]. Механизм №2 включал подмеханизм для окисления пропана Коннова [245] и подмеханизм для деструкции ФОС [276]. В качестве сравнения на этом же рисунке приведена экспериментальная зависимость скорости распространения пламени стехиометрической ($\phi=1$) смеси $C_3H_8/\text{воздух}$ с добавкой CF_3Br , полученная в работе [251].

Скорость распространения пламени смеси $C_3H_8/\text{воздух}$ без добавки ФОС в эксперименте составила 49 см/с, а по расчетам с помощью механизмов №1 и №2 – 55.7 и 60 см/с соответственно. Ошибка измерения скорости распространения данных пламен методом горелки Маха-Хебра составляет от 5% в случае стехиометрических и до 15-20% в случае богатых и бедных горючих

смесей. Несмотря на более низкую точность определения скорости горения этим методом по сравнению с методом, описанным в разделе 2.10, он более прост в реализации и позволяет оперативно выполнить необходимые измерения. По этой причине этот метод был использован в данной работе для оценки эффекта добавок различных ФОС на скорость распространения исследуемых пламен.

Моделирование скорости распространения пламен смесей $C_3H_8/\text{воздух}$ с добавкой ФОС до 0.1%, выполненное с помощью двух механизмов, которые отличались подмеханизмами окисления пропана, дало практически совпадающие между собой результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Это говорит о том, что в модели более важной ее частью в плане предсказания скорости горения является химия превращения фосфорных соединений. Скорость распространения пламен с добавкой ТМФ [251] и ДММФ практически одинаково зависит от их концентрации в экспериментах и по данным численных расчетов. На основании этого можно сделать вывод, что в углеводородных пламенах ингибирующий эффект добавок ФОС в основном определяется наличием атома фосфора в их молекулах и практически не зависит от их химического строения и кинетики первичных стадий превращения.

С целью проверки этого заключения, состоящего в том, что другие ФОС также могут обладать таким же ингибирующим эффектом, как ТМФ и ДММФ, с помощью метода горелки Маха-Хебра была определена скорость распространения пламени стехиометрической смеси $C_3H_8/\text{воздух}$ с добавками различных ФОС (см. Таблица 3, раздел 2.1). На Рисунке 99 приведены экспериментально измеренные зависимости скорости распространения пламени стехиометрической $C_3H_8/\text{воздух}$ смеси от концентраций добавок различных ФОС, нормированные на скорость распространения пламени без добавок.

Для соединений с относительно высокой температурой кипения или нелетучих, например, таких как $(HCF_2CF_2CH_2O)_3PO$ и H_3PO_4 , учитывались их потери на осаждение внутри горелки. Для этого поток горючей смеси с добавкой ФОС, выходящий из горелки, пропускали через азотную ловушку для улавливания паров и аэрозоля ФОС. По изменению веса ловушки (при известном времени улавливания и объемном расходе горючей смеси) определяли действительную концентрацию ФОС в смеси. С помощью таких экспериментов было установлено, что доля осаждения в горелке для $(HCF_2CF_2CH_2O)_3PO$ и H_3PO_4 составляет 75 и 84% соответственно.

Приведенные на Рисунке 99 данные однозначно говорят о том, что все изученные ФОС, в расчете на моль газообразного вещества, примерно в одинаковой степени ингибируют горение стехиометрической пропано-воздушной смеси.

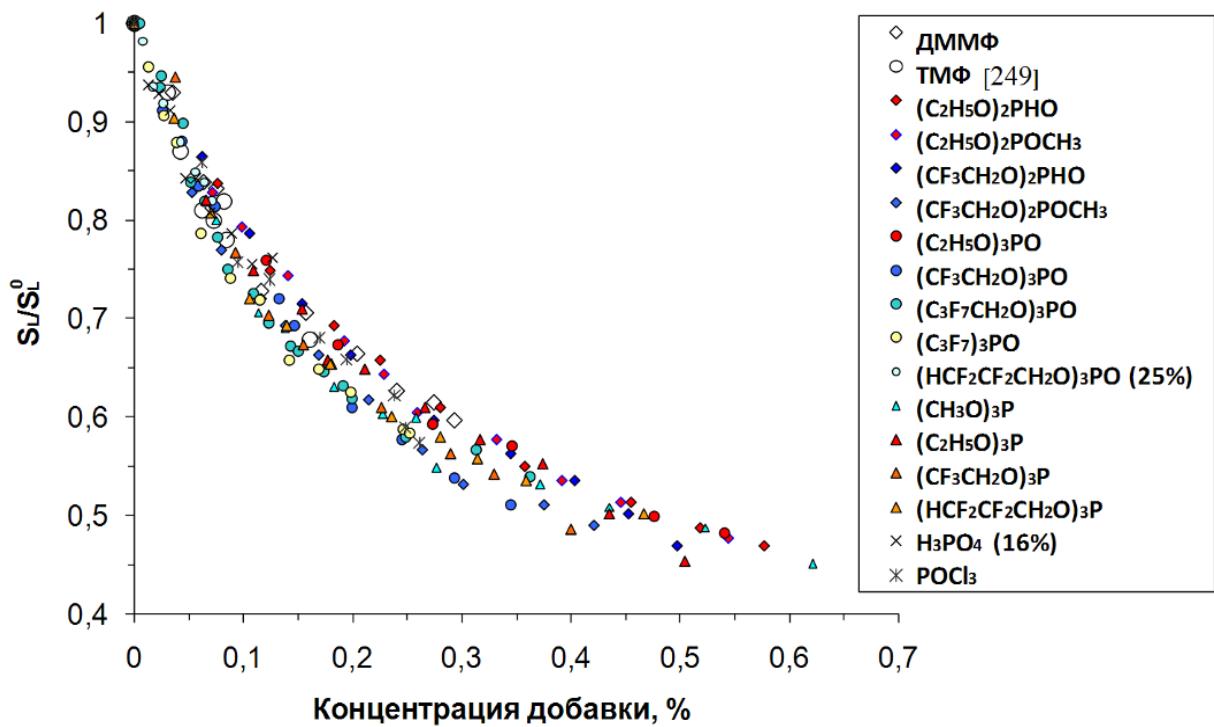


Рисунок 99. Зависимость скорости распространения пламени стехиометрической смеси C_3H_8 /воздух от концентраций добавки различных ФОС, нормированная на величину скорости распространения этого пламени без добавки ФОС ($p=1$ атм, $T_0=95^0C$).

Нужно заметить, что по численным расчетам изменение концентрации C_3H_8 в горючей смеси на 0.4-0.6% приводит к изменению скорости распространения пламени на 5-10%, в то время как при таком же изменении концентрации добавки ФОС скорость распространения пламени изменяется на ~ 50%.

Для более точного изучения зависимости эффективности ингибиования добавок ФОС от стехиометрического состава углеводородных пламен была измерена скорость распространения пламен пропано-воздушных смесей различного состава с добавкой ТМФ с помощью метода баланса потока тепла на горелке (раздел 2.10).

На Рисунке 100 (а) и (б) показаны результаты измерения скорости распространения пламени в диапазоне коэффициентов избытка топлива $\phi=0.6-1.6$ для смеси C_3H_8 /воздух без добавки и с добавкой 0.06 % ТМФ, а также результаты численного расчета скорости распространения этого пламени, полученные с помощью механизма № 1, а также результаты измерений де Гойя [287].

Как можно видеть на Рисунке 100, измеренная скорость распространения пропано-воздушного пламени без добавки ТМФ хорошо согласуется с данными де Гойя [287], а также хорошо совпадает с данными численного моделирования по механизму № 1 (Таблица 7).

На Рисунке 101 приведен график зависимости эффективности снижения скорости горения, при введении в горючую смесь добавки ТМФ, от коэффициента избытка топлива $F=(S_{L0}-S_L)/S_{L0}$, где S_{L0} и S_L - скорости горения C_3H_8 /воздух пламени без добавки и с добавкой ТМФ, соответственно. Поскольку определяемая таким способом величина F очень

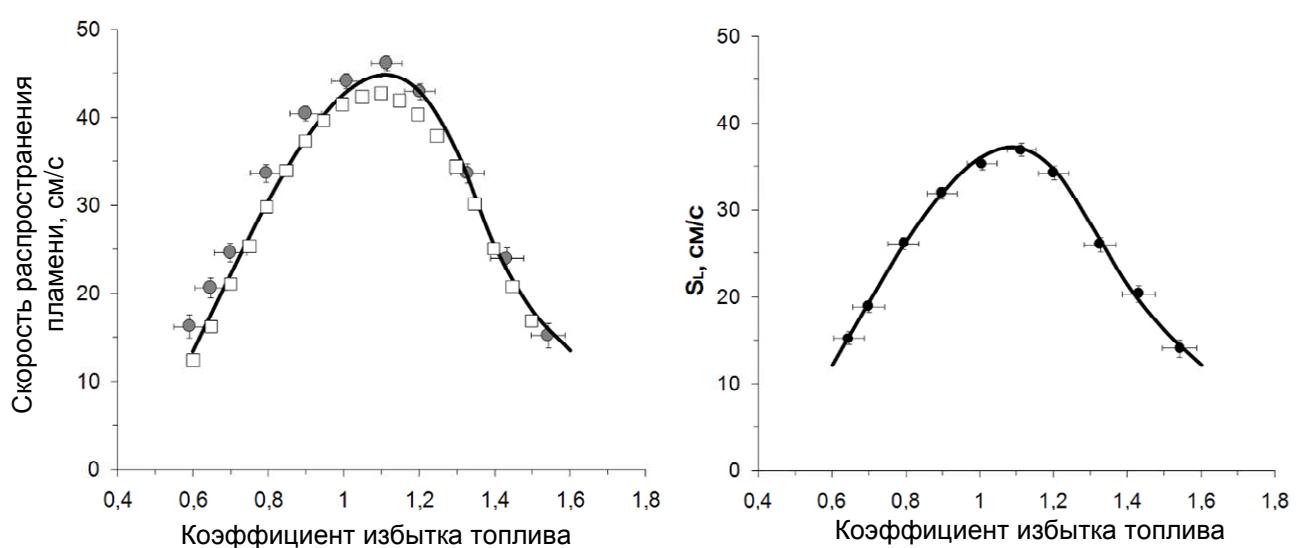


Рисунок 100. Зависимость скорости распространения пламени смесей C_3H_8 /воздух без добавки (а) и с добавкой 0.06 % ТМФ (б) от состава горючей смеси ($p=1$ атм. $T_0=35^0C$). Линии – расчет по механизму № 1; кружки – измерения методом баланса потока тепла на поверхности горелки; квадраты – измерения де Гойя [287].

чувствительна к ошибке измерения скорости распространения пламени, то для богатых смесей, для которых величина погрешности их измерения превышает разницу между S_{Lo} и S_L точность определения F составляет около 100 %.

Как можно видеть из Рисунка 101, расчет предсказывает увеличение эффективности действия добавки ТМФ с ростом ϕ в диапазоне от 0.6 до 1.2 и последующее ее уменьшение в

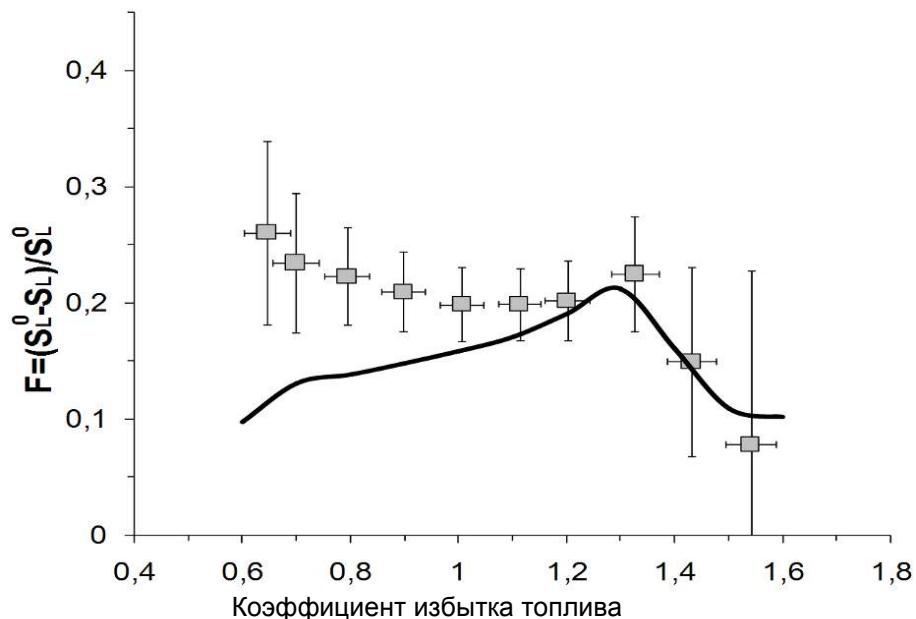


Рисунок 101. Эффективность действия добавки 0.06 % ТМФ на снижение скорости распространения пламен пропано-воздушной смеси. Символы – результаты обработки экспериментальных данных, линия – результаты моделирования с помощью механизма №1.

более богатых смесях. Эта тенденция также хорошо наблюдается в эксперименте в богатых пламенах. Однако в бедных и близких к стехиометрическим смесям $C_3H_8/\text{воздух}$ нет хорошего согласия данных расчетов и экспериментов для: зависимости F от ϕ . Результаты измерений не дают однозначной тенденции роста F с увеличением ϕ , в то время как моделирование предсказывает почти монотонное увеличение F с ростом ϕ в диапазоне от 0.6 до 1.2. Этот факт, также как и в случае пламен $CH_4/\text{воздух}$, связан, вероятно, с несовершенством механизмов реакций, как для фосфорсодержащих соединений, так и для углеводородов, а также с увеличением ошибки определения величины F в области бедных и богатых пламен.

3.2.8. Анализ чувствительности скорости распространения пламени к константам скорости элементарных реакций в смесях $C_3H_8/\text{воздух}$ с добавкой ТМФ

Для выявления наиболее важных реакций в механизме ингибиования пламен смесей $C_3H_8/\text{воздух}$ с добавкой 0.06 % ТМФ проводился анализ чувствительности скорости распространения пламени к константам скоростей элементарных реакций. Важность реакции в механизме ингибиования оценивалась по ее относительному вкладу в изменение скорости распространения пламени, выраженному в виде безразмерного коэффициента чувствительности ξ . Коэффициент чувствительности рассчитывался с помощью выражения: $\xi = (S_L - S_L^{5A})/S_L \times 100\%$, где S_L и S_L^{5A} - скорости распространения пламени, рассчитанные по исходному механизму № 1 (см. Таблица 7) и механизму, в котором предэкспонент константы скорости одной конкретной реакции увеличен в 5 раз соответственно. Зависимость относительных вкладов ключевых реакций с участием фосфорсодержащих соединений от коэффициента избытка топлива в горючей смеси $C_3H_8/\text{воздух}+0.06\% \text{ ТМФ}$ показана на Рисунке 102.

Приведенные на Рисунке 102 данные показывают, что для большинства реакций увеличение предэкспонента константы скорости этих стадий приводит к уменьшению скорости распространения пламени, а для реакций $HOP(O_2)_2 + M \rightarrow HOP(O_2) + O + M$ и $HOP(O_2)_2 + M \rightarrow PO_2 + OH + M$ в диапазоне $\phi=0.6-1.2$ она напротив, увеличивается. Для этих реакций величина ξ имеет отрицательное значение. Это связано с тем, что реакция $HOP(O_2)_2 + M \rightarrow PO_2 + OH + M$ приводит к образованию радикала OH, а реакция $HOP(O_2)_2 + M \rightarrow HOP(O_2) + O + M$ приводит к образованию атома O. Эти два радикала участвуют в разветвлении цепных реакций, поэтому увеличение констант скорости двух указанных стадий приводит к росту скорости распространения пламени. Анализ зависимости относительного вклада реакций при изменении коэффициента избытка топлива ϕ позволяет выяснить особенности изменения эффективности действия добавки ТМФ (Рисунок

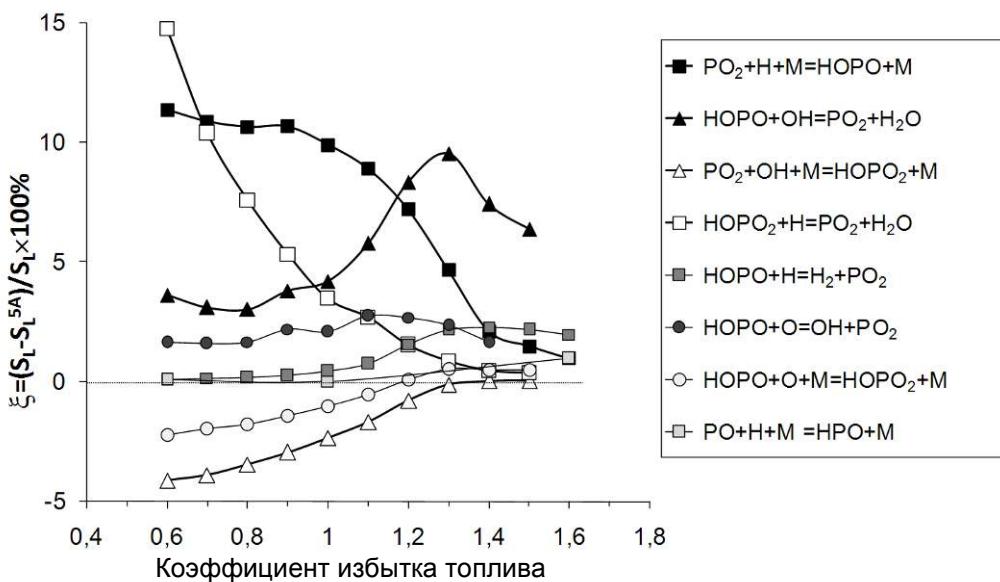


Рисунок 102. Относительный вклад реакций в снижение скорости распространения пламени пропано-воздушной смеси с добавкой 0.06 % ТМФ.

101) при изменении стехиометрического состава пламен. В бедном пламени пропано-воздушных смесей с добавкой ТМФ реакции $\text{HOPO}_2 + \text{H} = \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{PO}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{HOPO} + \text{M}$ имеют наибольшее значение, так как именно в бедных пламенах относительная концентрация соединений фосфора в высшей степени окисления, таких как PO_2 и HOPO_2 , является превалирующей по отношению к другим этим соединениям. В богатых пламенах пропано-воздушных смесей с добавкой ТМФ более важную роль имеет реакция $\text{HOPO} + \text{OH} = \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Можно отметить, что для этой реакции зависимость относительного вклада в суммарный ингибирующий эффект добавки ТМФ в смесях с $\phi > 1.3$ (Рисунок 102) имеет ту же тенденцию, что и зависимость эффективности добавки ТМФ на скорость распространения пламени смеси $\text{C}_3\text{H}_8/\text{воздух}/\text{ТМФ}$ (Рисунок 101). Эти зависимости в обоих случаях имеют локальный максимум в пламенах с коэффициентом избытка топлива $\phi \sim 1.3$.

Численное моделирование химической структуры адиабатического пламени $\text{C}_3\text{H}_8/\text{воздух}$ с добавкой ТМФ позволило установить, что зависимость эффективности ингибирования от коэффициента избытка топлива ϕ имеет схожую тенденцию с зависимостью изменения величин максимальных концентраций H и OH от ϕ .

Зависимость максимальных концентраций H и OH в пламени смеси $\text{C}_3\text{H}_8/\text{воздух}$ с добавкой и без добавки 0.06 % ТМФ, а также относительное уменьшение максимальных концентраций H и OH как функция коэффициента избытка горючего в смеси приведены на Рисунке 103. На Рисунке 103 (б) видно, что относительное изменение максимальной концентрации H и OH имеет хорошо выраженный локальный максимум при $\phi = 1.3$. Характер этой зависимости аналогичен приведенной на Рисунке 101 кривой эффективности

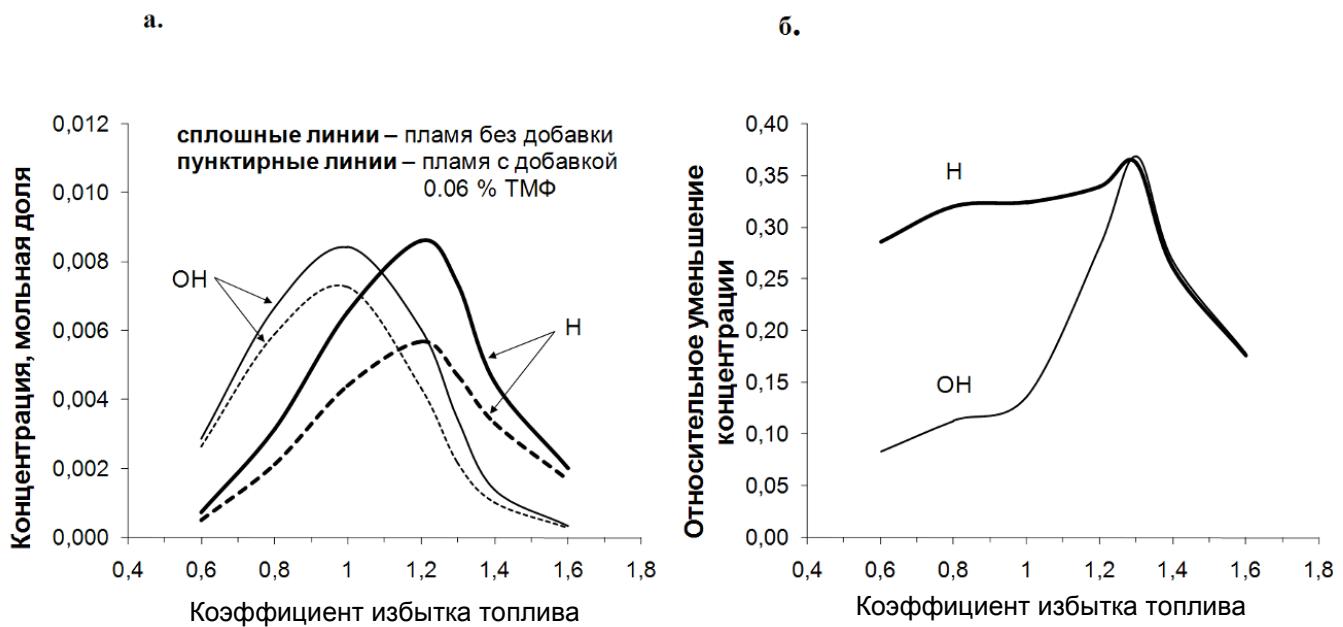


Рисунок 103. Максимальные концентрации ключевых радикалов Н и ОН в пламени пропано-воздушной смеси без добавки и с добавкой 0,06 % ТМФ (а) а так же их относительное уменьшение (б).

ингибиравания. Представленная на Рисунке 103 (б) зависимость демонстрирует непосредственную связь между изменением максимальной концентрации ключевых радикалов Н и ОН и ингибирующим действием добавки ТМФ.

Уменьшение ингибирующего эффекта ТМФ в пламени углеводородо-воздушных смесей с ростом коэффициента избытка топлива в диапазоне $\varphi=1.3-1.6$ может быть связано с увеличением концентраций фосфорорганических веществ, являющихся продуктами неполного окисления ТМФ, таких как CH_3PO , CH_3PO_2 , CH_3OPO , CH_3OPO_2 , CH_2OPO_2 и т.п. Вероятно, что данные соединения имеют низкую катализическую эффективность в реакционных циклах рекомбинации Н и ОН, поэтому образование таких "малоактивных" фосфорсодержащих веществ уменьшает концентрацию HOPO , HOPO_2 , PO_2 , PO , что выражается в снижении общего ингибирующего эффекта добавки ТМФ.

На Рисунке 104 представлена зависимость относительной суммарной концентрации продуктов неполного окисления ТМФ, таких как CH_3PO , CH_3PO_2 , CH_3OPO , CH_3OPO_2 , CH_2OPO_2 в зоне конечных продуктов горения в пламенах смесей $\text{CH}_4/\text{воздух}$ и $\text{C}_3\text{H}_8/\text{воздух}$ с добавкой 0,06% ТМФ от коэффициента избытка горючего в этих смесях. Концентрация указанных фосфорсодержащих соединений рассчитана с использованием механизма №1.

На Рисунке 104 видно, что в пламенах пропано-воздушных смесей с $\varphi>1.4$ имеет место рост суммарной концентрации фосфорсодержащих продуктов неполного окисления ТМФ, что коррелирует с резким уменьшением эффективности ингибиравания, наблюдавшейся как по результатам уменьшения скорости распространения пламен, так и по величине уменьшения

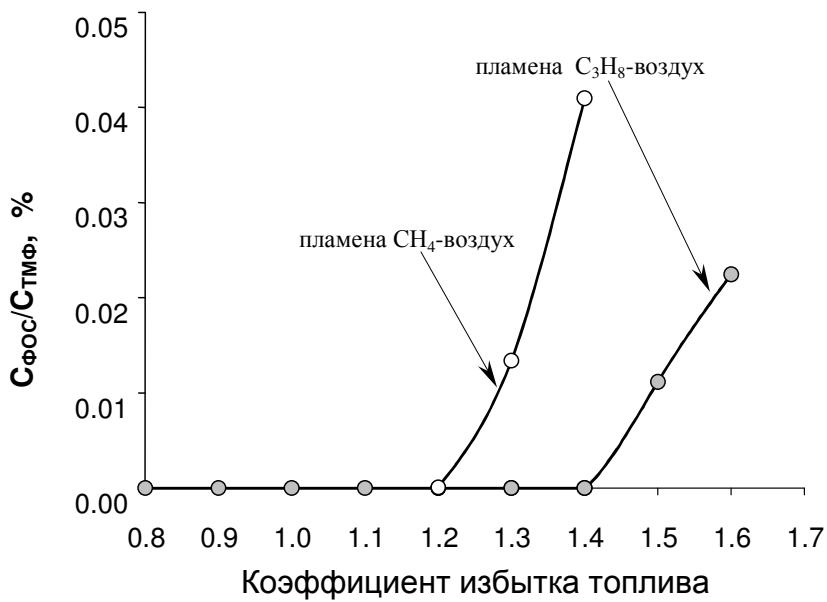


Рисунок 104. Зависимость относительной суммарной концентрации CH_3PO , CH_3PO_2 , CH_3OPO , CH_3OPO_2 , CH_2OPO_2 в зоне конечных продуктов горения в пламенах пропано- и метано-воздушных смесей с добавкой 0.06 % ТМФ.

максимальных концентраций Н и ОН при введении добавки ТМФ в эти пламена. Для пламен метано-воздушных смесей с добавкой ТМФ аналогичная зависимость эффективности ингибиравания имеет максимум при $\phi = 1.2-1.3$ (Рисунок 97), и при этих же значениях ϕ наблюдается резкий рост относительной суммарной концентрации фосфорсодержащих продуктов неполного окисления ТМФ (Рисунок 104). Эти факты указывают на связь наблюданного как в эксперименте так и в расчетах уменьшения ингибирующей эффективности добавки ТМФ с ростом концентрации малоактивных, с точки зрения их каталитической активности в циклах рекомбинации ключевых радикалов Н и ОН, фосфорсодержащих продуктов неполного окисления ТМФ при увеличении коэффициента избытка топлива в пламенах метано- и пропано-воздушных смесей с $\phi > 1.2-1.3$.

Таким образом, в данной работе получены следующие результаты:

1. Экспериментально определена зависимость скорости распространения пламен смесей C_3H_8 /воздух от концентрации добавок ДММФ и ряда других ФОС. Установлено, что ингибирующий эффект добавок изученных ФОС на скорость распространения пропано-воздушных смесей не зависит от химического строения молекул исследованных ФОС.
2. Экспериментально определена зависимость скорости распространения пламен смесей CH_4 /воздух и C_3H_8 /воздух без добавки и с добавкой 0.06% ТМФ от коэффициента избытка топлива в диапазоне $\phi=0.6-1.5$ при атмосферном давлении. Полученные экспериментальные

данные были использованы группой проф. Ч. Вестброка для создания и проверки детального химико-кинетического механизма превращений ФОС в пламенах.

3. Обнаружено и объяснено уменьшение эффективности ингибиования в пламенах богатых углеводородо-воздушных смесей с ростом коэффициента избытка топлива ϕ в диапазоне $\phi=1.2-1.6$. Путем анализа относительного вклада элементарных реакций в снижение скорости распространения пламен пропано-воздушных смесей установлены ключевые реакции, определяющие ингибирующий эффект добавок ТМФ. Установлена корреляция между эффективностью ингибиования скорости горения и уменьшением максимальных концентраций Н и OH в зоне основных химических реакций при введении добавки ТМФ в исследованные пламена в широком диапазоне коэффициентов избытка топлива.

3.2.9. Измерение эффективности ингибиования водородо-воздушных и метано-воздушных пламен аэрозолем раствора солей

На Рисунках 105 и 106 представлена серия изображений потока горючей смеси метана с воздухом без добавки и с добавкой аэрозоля воды или водного раствора желтой кровянной соли на выходе из горелки Маха-Хебра, при засветке этого потока лазером (лазерным «ножом»). Аэрозольные частицы воды при их прохождении через горелку Махе-Хебра вместе с потоком горючей смеси полностью испаряются (Рисунок 105 (а)), поэтому в зону горения вода поступает в парообразном состоянии. На Рисунке 106 (б) можно видеть, что при прохождении фронта пламени размер аэрозольных частиц соли значительно уменьшается и часть из них практически полностью исчезает.

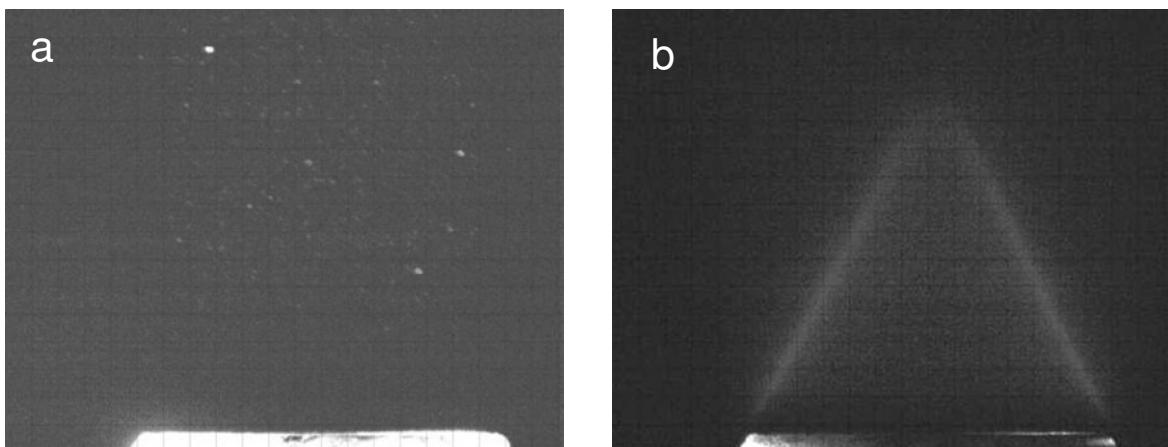


Рисунок 105. Фотографии потока горючей смеси метан/воздух с добавкой аэрозоля воды без пламени (а) с пламенем (б), стабилизированного на горелке Маха-Хебра.

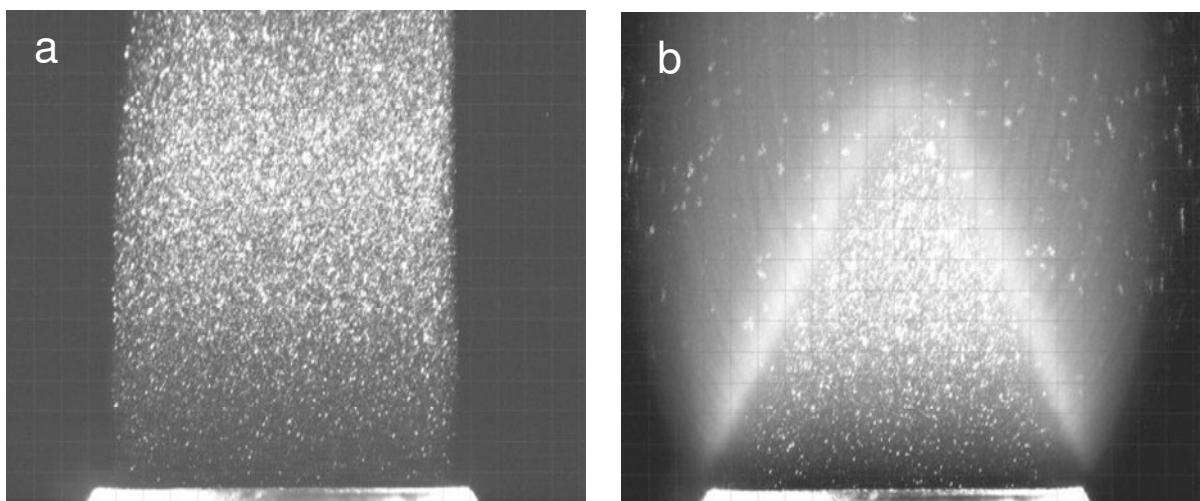


Рисунок 106. Фотографии потока горючей смеси метан/воздух с добавкой аэрозоля водного раствора желтой кровянной соли без пламени (а) и в пламени (б), стабилизированном на горелке Маха-Хебра.

На Рисунках 107-109 показаны нормированные зависимости скорости распространения пламен бедных, стехиометрических и богатых смесей $\text{CH}_4/\text{воздух}$ от концентрации добавки паров воды или добавки аэрозоля 1.2% водного раствора желтой кровянной соли. На этих рисунках приведены как результаты измерений (символы), так и данные численных расчетов (линии). Максимальная массовая концентрация аэрозоля желтой кровянной соли в смеси метан/воздух составляла около $0.2 \text{ г}/\text{м}^3$, а максимальная объемная концентрация паров воды составляла 2.3-3.1%. При вычислении массовой концентрации аэрозоля желтой кровянной соли учитывались ее потери на стенках установки. При расчете концентрации воды считали, что она полностью испаряется до зоны горения.

Численное моделирование скорости распространения пламени смесей метан/воздух с добавкой паров воды или аэрозоля водного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ проводилось с использованием механизма GRI-Mech 3.0 [228], который включает 325 реакций для 53 соединений. В этот механизм было дополнительно включено 22 газофазных реакции с участием калийсодержащих соединений, взятых из работы [288]. Тестирование механизма показало, что он дает величину скорости распространения стехиометрического метано-воздушного пламени без добавки паров воды или аэрозоля соли около 54 см/сек. Эта величина находится в хорошем согласии с измеренной - 55 см/сек. В Таблице 20 представлены константы скорости химических реакций калийсодержащих веществ, включенных в механизм для расчетов скорости горения. Как можно видеть на Рисунке 107, результаты моделирования с помощью такого комбинированного механизма удовлетворительно описывают тенденцию изменения скорости горения стехиометрической метано-воздушной смеси от концентрации добавки паров воды или концентрации аэрозоля 1.2% водного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, измеренную в эксперименте.

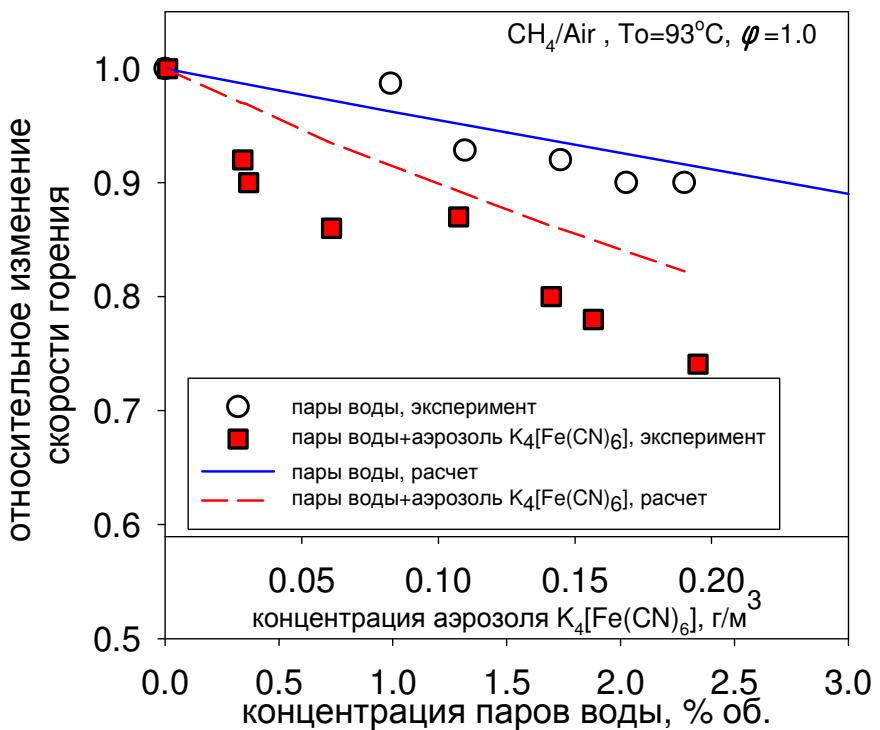


Рисунок 107. Измеренная (символы) и расчетная (линии) зависимость относительного изменения скорости распространения стехиометрического ($\phi=1.0$) пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ от концентрации добавки паров воды или аэрозоля 1.2% водного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $T_0=93^\circ\text{C}$.

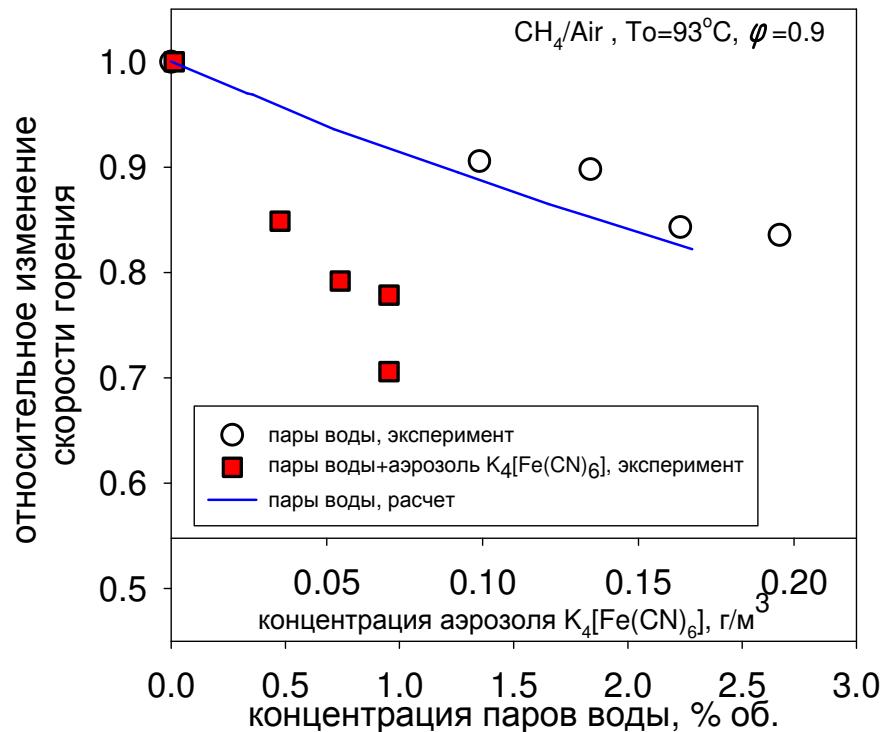


Рисунок 108. Измеренная (символы) и расчетная (линии) зависимость относительного изменения скорости распространения бедного ($\phi=0.9$) пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ от концентрации добавки паров воды или аэрозоля 1.2% водного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $T_0=93^\circ\text{C}$.

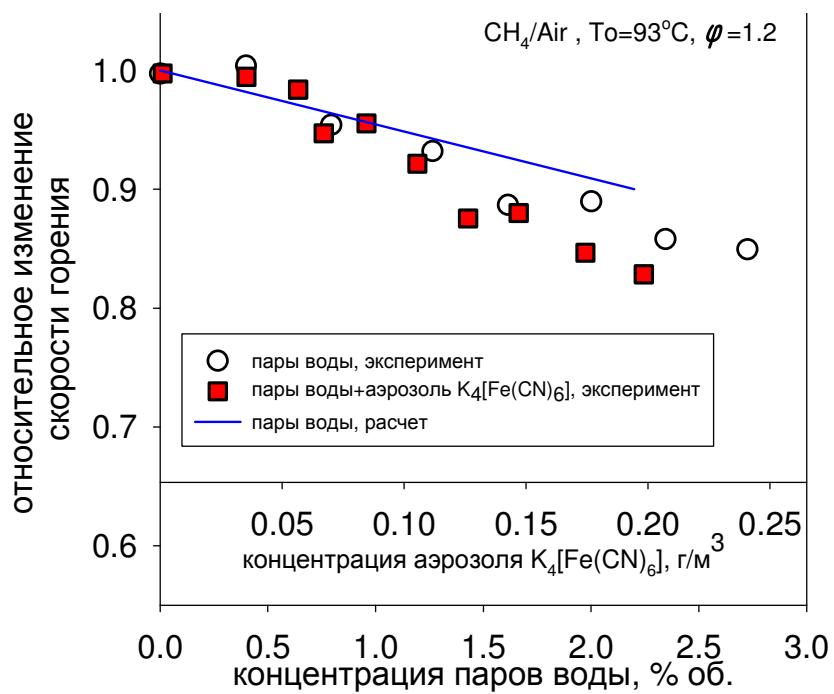


Рисунок 109. Измеренная (символы) и расчетная (линии) зависимость относительного изменения скорости распространения богатого ($\phi=1.2$) пламени CH₄/воздух от концентрации добавки паров воды или аэрозоля 1.2% водного раствора K₄[Fe(CN)₆], T₀=93°C.

Таблица 20. Константы скорости реакций с участием калийсодержащих веществ ($k=AT^b\exp(-E/RT)^*$) [288].

№	Реакция	A	b	E
1.	K+HO ₂ = KOH+ O	1.0·10 ¹⁴	0	0
2.	K+O ₂ (+M) = KO ₂ (+M)	1.3·10 ¹⁴	0	0
3.	KO+H ₂ O = KOH+ OH	1.3·10 ¹⁴	0	0
4.	KOH+H = K+ H ₂ O	5.0·10 ¹³	0	0
5.	KO ₂ +CO = KO+ CO ₂	1.0·10 ¹⁴	0	0
6.	KO ₂ +H = K+ HO ₂	2.0·10 ¹⁴	0	0
7.	KO ₂ +H = KO+OH	5.0·10 ¹³	0	0
8.	KO ₂ +H = KOH+O	1.0·10 ¹⁴	0	0
9.	KO ₂ +O = KO+O ₂	1.3·10 ¹³	0	0
10.	KO ₂ +OH = KOH+ O ₂	2.0·10 ¹³	0	0
11.	K+O+M = KO + M	1.5·10 ²¹	-1.50	0
12.	K+OH+M = KOH+ M	5.4·10 ²¹	-1.55	0

13.	$K+HO_2 = KO + OH$	$3.0 \cdot 10^{13}$	0	0
14.	$K+H_2O_2 = KO + OH$	$2.5 \cdot 10^{13}$	0	0
15.	$K+H_2O_2 = KO + H_2O$	$1.6 \cdot 10^{13}$	0	0
16.	$KO + H = K + OH$	$2.0 \cdot 10^{14}$	0	0
17.	$KO + O = K + O_2$	$2.2 \cdot 10^{14}$	0	0
18.	$KO + OH = KOH + O$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0	0
19.	$KO + HO_2 = KOH + O_2$	$5.0 \cdot 10^{13}$	0	0
20.	$KO + H_2 = KOH + H$	$1.6 \cdot 10^{13}$	0	0
21.	$KO + H_2 = K + H_2O$	$3.1 \cdot 10^{12}$	0	0
22.	$KO + CO = K + CO_2$	$1.0 \cdot 10^{14}$	0	0

* Размерность - моль, см³, с, кал/моль.

При концентрации паров воды 2.2% скорость распространения стехиометрического пламени смеси CH₄/воздух уменьшается на одну и ту же величину - приблизительно на 8%, как по данным измерений, так и по результатам моделирования. Из полученных данных видно, что добавление в воду 1.2 % K₄[Fe(CN)₆] приводит к тому, что аэрозоль такого раствора более чем в 3 раза более сильно уменьшает скорость распространения стехиометрического метано-воздушного пламени по сравнению с аэрозолем чистой воды (парами воды) в такой же концентрации. При концентрации паров воды в горючей смеси 2.2% об. и аэрозоля K₄[Fe(CN)₆] 0.2 г/м³ скорость распространения пламени стехиометрической метано-воздушной смеси уменьшается на 25% и 15% в экспериментах и расчетах соответственно, относительно скорости горения этого пламени без добавки. Это показывает, что относительно небольшая концентрация добавки аэрозоля K₄[Fe(CN)₆] сильно влияет на скорость окисления метана как по данным измерений, так и по результатам численных расчетов. Однако нужно отметить, что модель все же количественно не описывает измеренный эффект добавки аэрозоля K₄[Fe(CN)₆] в метановом пламени. Это расхождение связано в первую очередь с тем, что в данном варианте механизма воздействия добавок K₄[Fe(CN)₆] на горение метано-воздушных смесей, в нем не учитываются реакций других продуктов разложения K₄[Fe(CN)₆] (например, железосодержащих соединений) с атомами и радикалами. Кроме того в этом механизме не учитываются реакции гибели активных центров на поверхности частиц K₄[Fe(CN)₆] и конденсированных продуктах его превращений. В добавок к этим недостаткам можно отнести возможные неточности величин констант скорости реакций с участием калийсодержащих промежуточных продуктов превращения K₄[Fe(CN)₆], взятых из работы [288]. В предыдущих работах авторов было показано, что эффективность ингибиования K₄[Fe(CN)₆] выше, чем можно ожидать исходя из количества атомов K в молекуле этой соли [258, 289, 290]. Таким образом, наличие атомов Fe в молекуле этой соли является одной из возможных причин

расхождения между измеренной и рассчитанной скоростью горения пламен с добавкой $K_4[Fe(CN)_6]$.

В экспериментах было обнаружено, что эффективность действия добавкой аэрозоля 1.2% водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ на скорость распространения пламени в смесях метан/воздух различного стехиометрического состава уменьшается при переходе от бедных к богатым горючим смесям (Рисунки 107-109). Таким образом, добавка аэрозоля $K_4[Fe(CN)_6]$ сильнее ингибитирует горение бедных метано-воздушных пламен, чем стехиометрических и богатых.

Аналогичная тенденция уменьшения эффективности действия калийсодержащих ингибиторов в богатых пламенах наблюдается для разбавленных ($D=[O_2]/([O_2]+[N_2])=0.077$) водородо-воздушных смесей с добавкой аэрозоля 1% водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ в диапазоне коэффициента избытка топлива 1.3-2.3.

На Рисунке 110 показана зависимость скорости распространения пламен от коэффициента избытка горючего для смесей $H_2/O_2/N_2$ без добавки, а также с добавкой 1.75% паров воды, с добавкой 1.2% об. паров воды + 0.311 г/м³ $K_4[Fe(CN)_6]$ и с добавкой 0.93% об. паров воды + 0.241 г/м³ $K_4[Fe(CN)_6]$. Приведенные на Рисунке 110 экспериментальные результаты по влиянию добавки аэрозоля $K_4[Fe(CN)_6]$ на скорость распространения $H_2/O_2/N_2$ пламени позволили определить зависимость нормированной (относительно пламени без

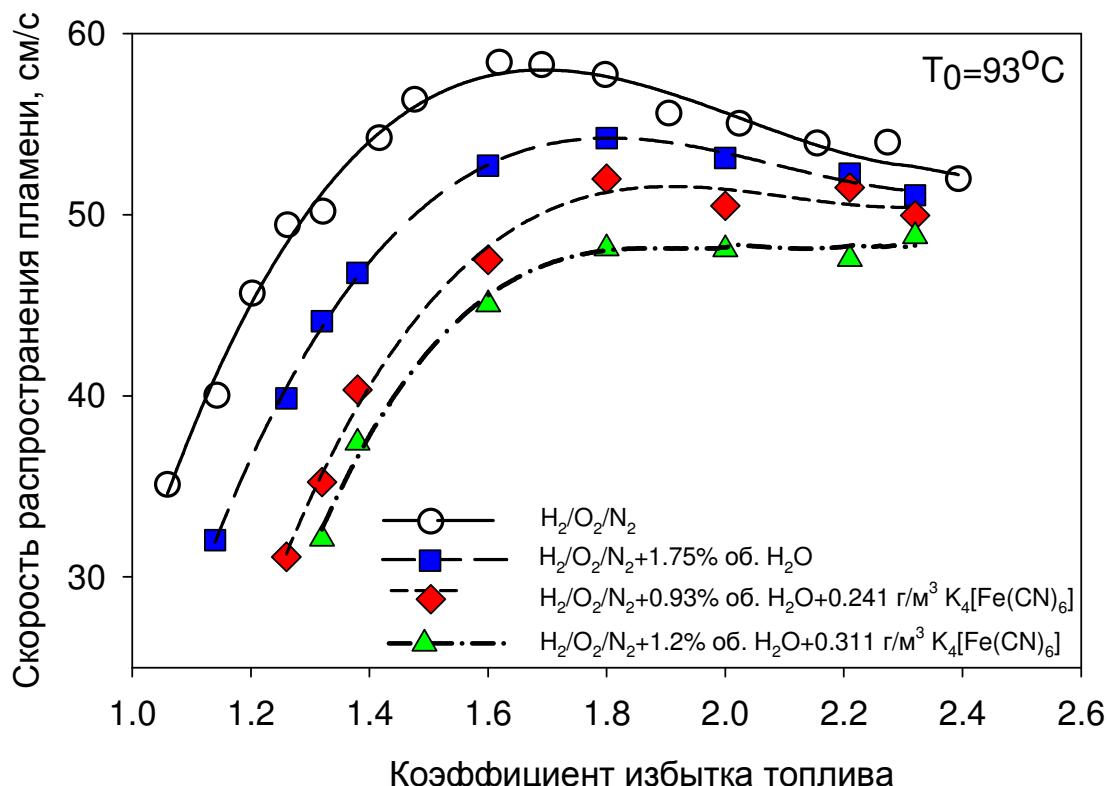


Рисунок 110. Зависимость скорости распространения пламени $H_2/O_2/N_2$ ($D=0.077$) от коэффициента избытка топлива в горючей смеси без добавки (кружки), с добавкой паров воды (квадраты) и с добавкой аэрозоля 1% водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ (ромбы и треугольники), $T_0=93^{\circ}\text{C}$.

добавок) скорости распространения этих пламени от коэффициента избытка топлива при введении в горючую смесь добавок воды или аэрозоля $K_4[Fe(CN)_6]$. Так как в данных экспериментах в одинаковых условиях было отдельно изучено влияние добавки паров воды и аэрозоля водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ в $H_2/O_2/N_2$ горючую смесь на скорость ее горения, то полученный набор экспериментальных данных позволил вычленить эффект добавки паров воды в суммарном эффекте в случае введения в пламя добавки аэрозоля 1% водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и, таким образом, рассчитать зависимость относительного измерения скорости горения от концентрации добавки аэрозоля $K_4[Fe(CN)_6]$ в пересчете на его сухую массу.

На Рисунке 111 показаны зависимости скорости распространения пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ от их состава при концентрации добавки $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.241 и 0.311 g/m^3 (в расчете на сухое вещество), а также при добавке 1.75% об. паров воды, нормированные на скорость горения без добавок. Как видно из Рисунка 109, ингибирующая эффективность добавки аэрозоля $K_4[Fe(CN)_6]$ в пламени $H_2/O_2/N_2$ уменьшается с увеличением коэффициента избытка топлива. Эта тенденция качественно совпадает с эффектом добавки паров воды, однако в случае добавки аэрозоля $K_4[Fe(CN)_6]$ его эффективность более сильно увеличивается при переходе от богатых к стехиометрическим и бедным пламенам.

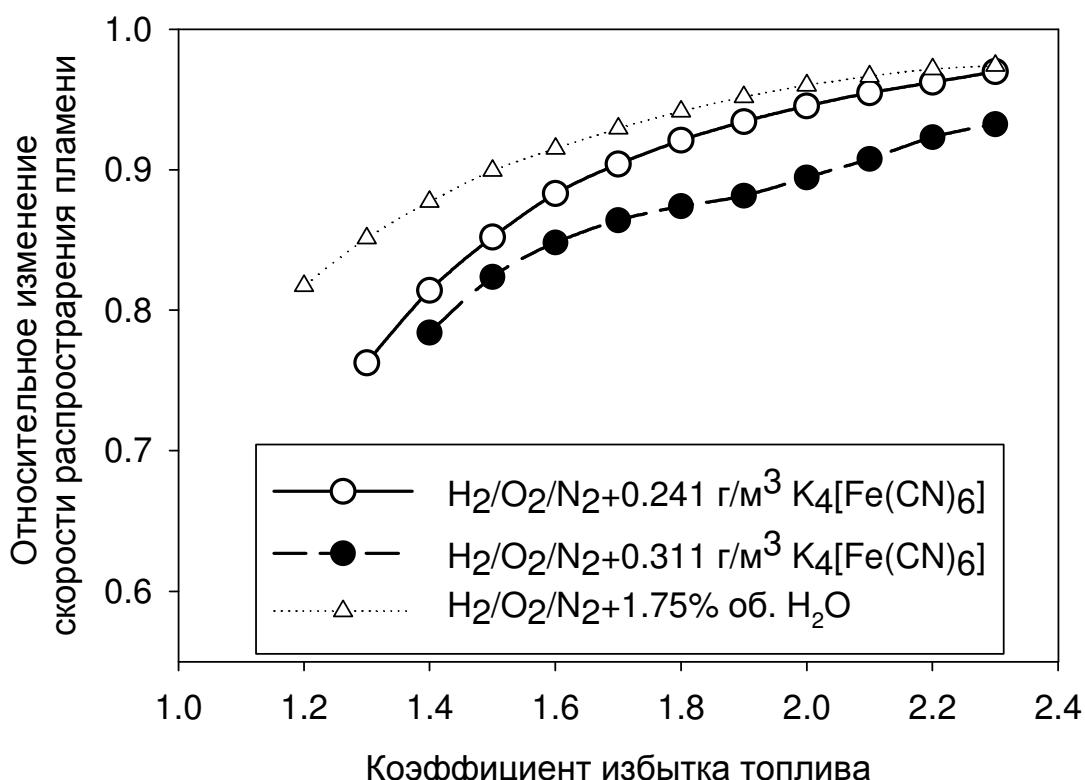


Рисунок 111. Зависимость относительного изменения скорости распространения пламени $H_2/O_2/N_2$ от коэффициента избытка топлива в горючей смеси при различной концентрации паров воды (треугольники) и аэрозоля $K_4[Fe(CN)_6]$ (темные и светлые кружки), $T_0=93$ °C.

На основании представленных выше результатов можно сделать следующие обобщения:

1. Добавка аэрозоля 1.2% водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ в более чем в 3 раза сильнее уменьшает скорость распространения метано-воздушного пламени, чем добавка эквивалентного количества паров чистой воды.

2. Дополненный реакциями превращений калийсодержащих соединений химико-кинетический механизм окисления природного газа (GRI-Mech 3.0) качественно описывает эффект добавки аэрозоля 1.2% водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ по скорости распространения пламени в стехиометрической метано-воздушной смеси.

3. Величина эффекта добавки аэрозоля раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ на уменьшение скорости распространения стехиометрического пламени $CH_4/\text{воздух}$ в экспериментах в 1.7 раза выше расчетной величины, что возможно связано с влиянием гетерогенных реакций на поверхности частиц, а также с реакциями радикалов с другими активными продуктами термического разложения $K_4[Fe(CN)_6]$ в пламени (например, оксидами железа), которые не учтены в использованной химико-кинетической модели.

4. Установлено, что ингибирующий эффект добавки аэрозоля водного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ наиболее сильный в бедных метано- и водородо-воздушных пламенах и значительно уменьшается при переходе от бедных к стехиометрическим и богатым пламенам этих топлив. Таким образом, качественно характер зависимости эффективности ингибирующего действия добавки $K_4[Fe(CN)_6]$ от соотношения топливо/окислитель в горючей смеси одинаков как для водорода, так и для метана, являющегося простейшим представителем класса предельных углеводородов.

3.3. Влияние добавок паров труднолетучих антипиренов на метано-воздушное пламя ($\phi=1.2$) стабилизированное на бунзеновской горелке

3.3.1. Структура метано-воздушного пламени с добавками паров труднолетучих антипиренов

Измеренные профили температуры в метано-воздушном пламени ($\phi=1.2$) (пламя №1) без добавки и с добавками $0.0190 \pm 0.001\%$ об. ТФФО ($(C_6H_5)_3PO$) и $0.0180 \pm 0.001\%$ об. ГБЦД ($C_{12}H_{18}Br_6$) приведены на Рисунке 112. Введение указанных добавок в данных концентрациях вызывает снижение температуры пламени в зоне конечных продуктов горения на 130 К и 110 К соответственно. Также добавки ТФФО и ГБЦД приводят к увеличению ширины зоны основных реакций горения (зона изменения температуры от 5% до 95% ее максимального значения) примерно в 1.6-1.7 раза.

Сходные результаты получены и для пламени № 2 с добавкой $0.190 \pm 0.005\%$ об. БЭ (C_2H_5Br) (Рисунок 113). Введение добавки БЭ привело к снижению конечной температуры пламени на 60 К и увеличению ширины зоны горения в 1.4-1.5 раза. Представленные на Рисунках 112 и 113 рассчитанные профили температуры в пламени без добавки с хорошей

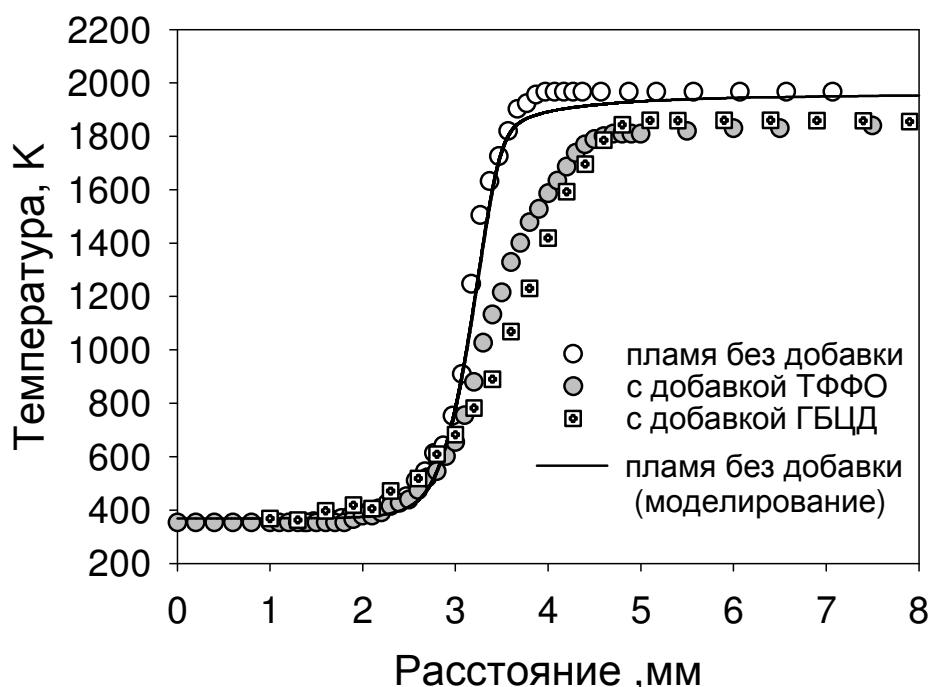


Рисунок 112. Профили температуры в $CH_4/O_2/N_2$ пламени (№1) без добавки (светлые точки – эксперимент, линии - моделирование), и с добавкой 0.0190% об. ТФФО (серые точки) и 0.0180% об. ГБЦД (точки с крестами).

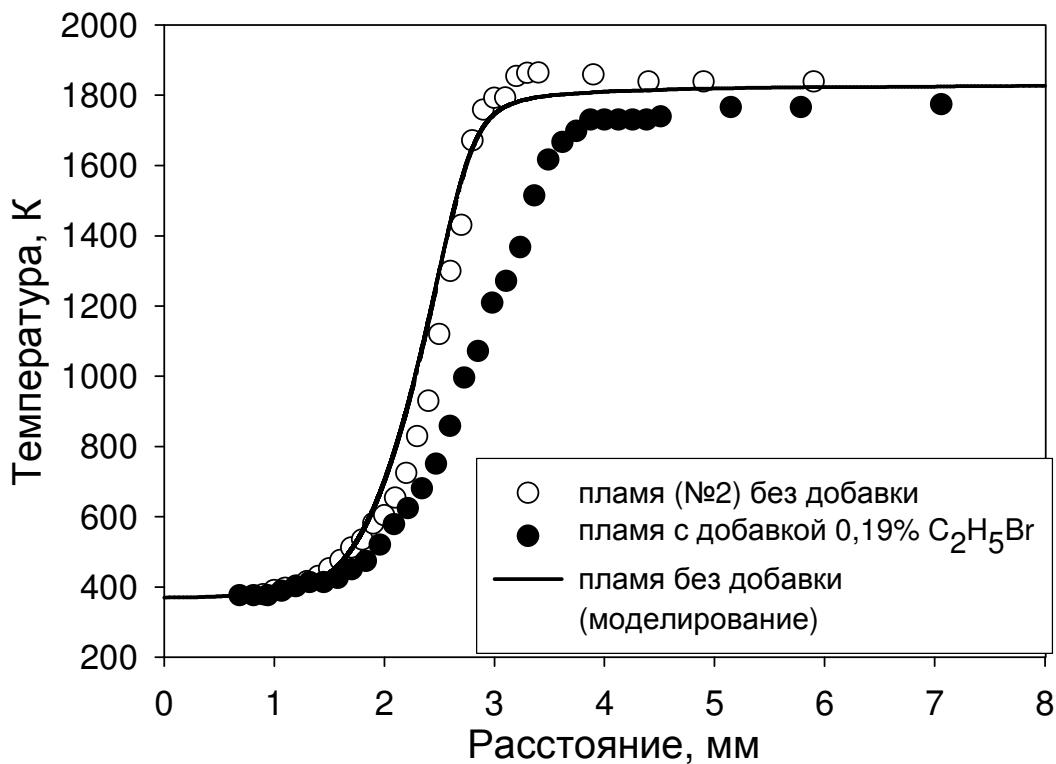


Рисунок 113. Профили температуры в $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламени (№2) без добавки (светлые точки – эксперимент, линии - моделирование), и с добавкой 0.190% $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (черные точки).

точностью совпадает с измеренными профилями. За снижение конечной температуры в пламени с добавкой антиприренов ответственно несколько факторов: 1.) теплофизическое влияние добавки за счет введения в богатое пламя небольшого количества топлива; 2.) увеличение ширины зоны горения и уменьшение полноты сгорания горючей смеси из-за ингибирования реакций в пламени. По проведенным оценкам, изменение конечной температуры при введении в горючую смесь небольшого количества метана, эквивалентного содержанию углерода и водорода в молекуле ТФФО или ГБЦД, составляет всего ~20 К. Таким образом, в пламени с добавками антиприренов основной вклад в эффект уменьшения температуры вносит изменение ширины зоны горения.

На Рисунке 114 и Рисунке 115 представлены профили концентраций основных исходных компонентов горючей смеси - CH_4 , O_2 и продукта горения - H_2O в пламени без добавки (данные эксперимента и результаты моделирования) и с добавкой ТФФО, ГБЦД и БЭ. Необходимо отметить, что в пламени, стабилизированном на горелке Маха-Хебра, трудно определить исходную точку начала измерения. Поэтому начальное положение профилей в пламени в области с нулевым градиентом концентраций выбрано произвольно. Полученные профили концентрации (Рисунок 114 и Рисунок 115) и температуры (Рисунок 112 и Рисунок 113)

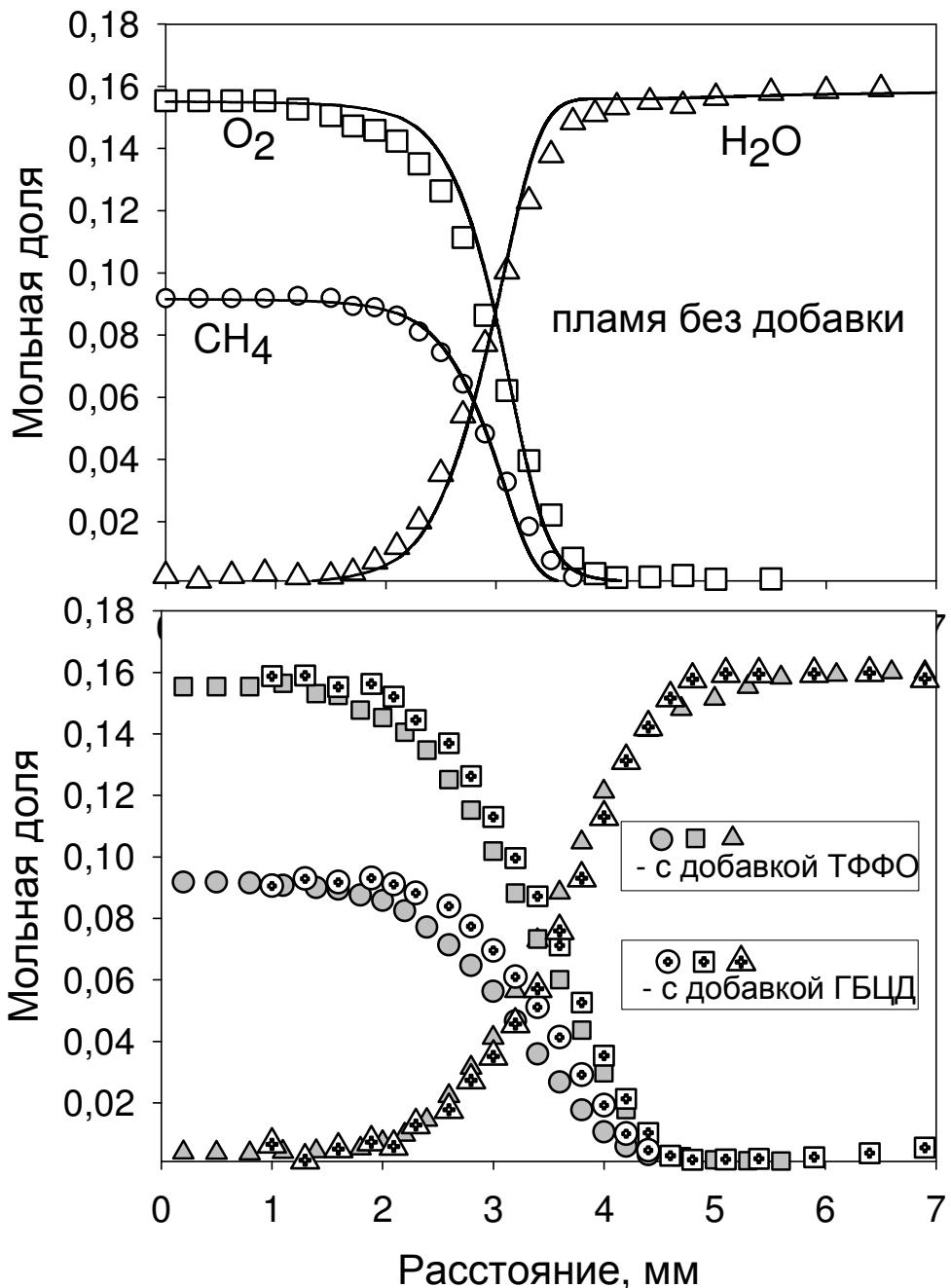


Рисунок 114. Профили концентраций CH_4 , O_2 , H_2O в $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламени (№1) без добавки (светлые точки – эксперимент, линии – моделирование), и с добавкой 0,0190% ТФФО (серые точки) и 0,0180% ГБЦД (точки с крестами).

показывают, что введение добавки антиприренов приводит к увеличению ширины зоны пламени, т.е. фактически к замедлению химических реакций.

Результаты измерения профилей концентраций основных веществ, радикалов и температуры в пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ без добавки находятся в хорошем согласии с результатами

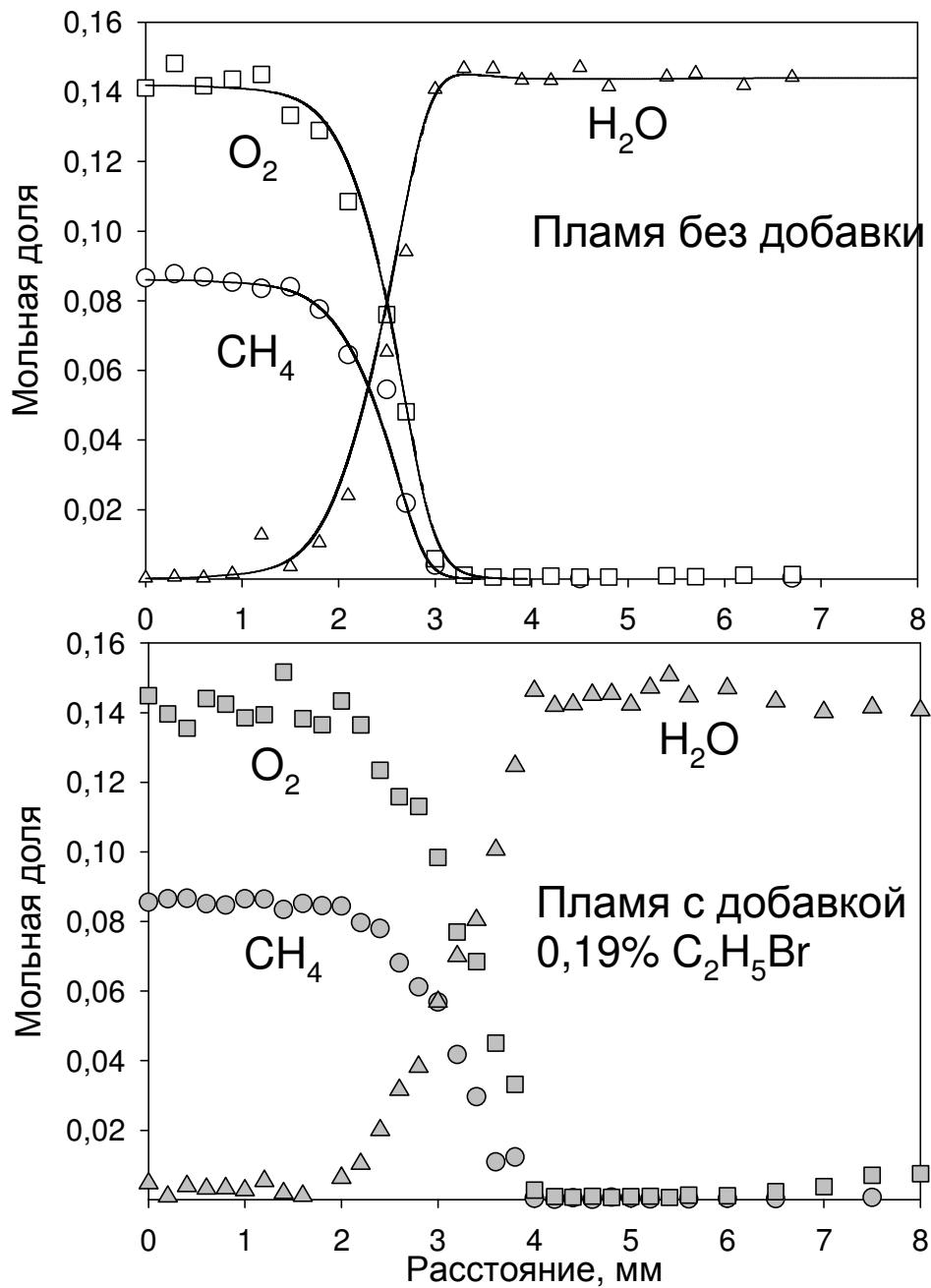


Рисунок 115. Профили концентраций CH_4 , O_2 , H_2O в $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламени (№2) без добавки (светлые точки – эксперимент, линии – моделирование), и с добавкой 0.190% $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (серые точки).

численного моделирования. Такое согласие говорит о корректности применения метода зондовой МПМС для исследования химической структуры пламен, близких к адиабатическим.

На Рисунках 116 и 117 приведены профили концентраций Н и OH в пламени без добавки (эксперимент и расчет) и с добавкой ТФФО, ГБЦД и БЭ. Из концентрационных профилей, приведенных на Рисунке 116, видно, что добавка ТФФО уменьшила как максимальную (в ~ 2.8 раза), так и конечную концентрацию Н (в ~ 2.6 раза). Добавка ГБЦД уменьшила в ~ 2 раза

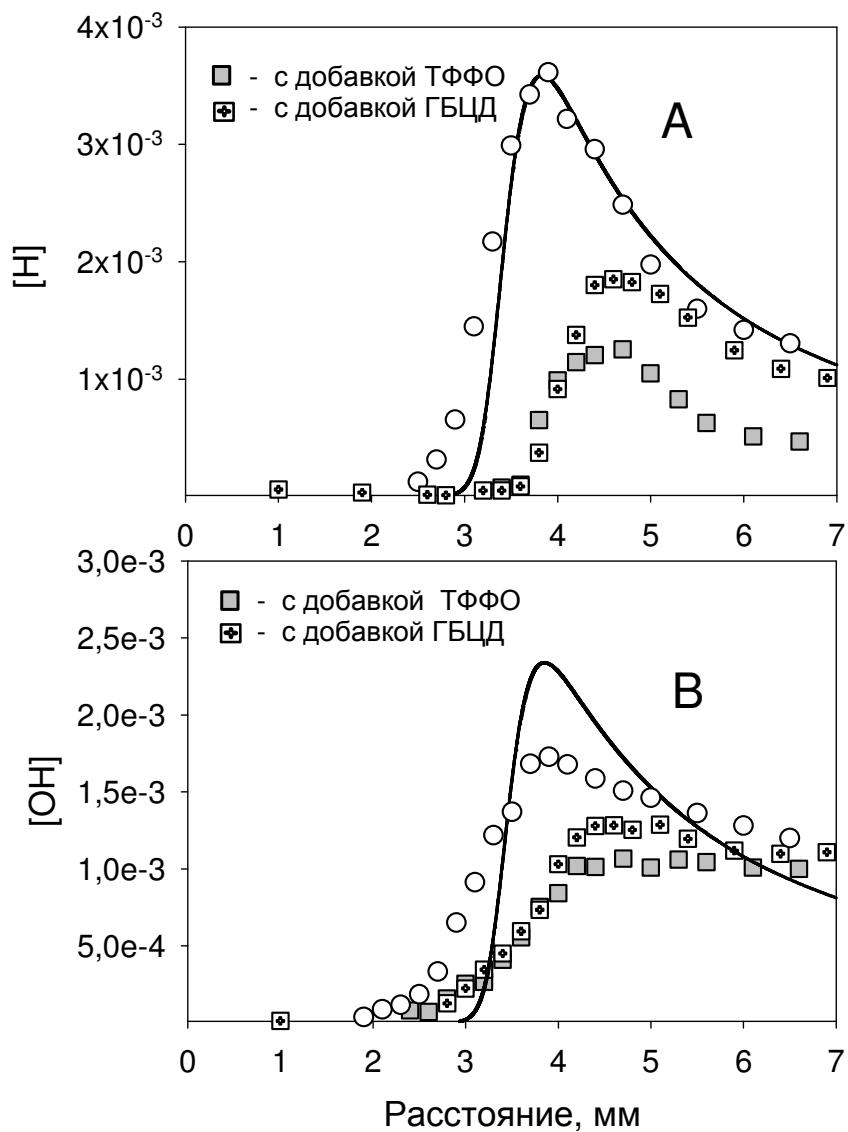


Рисунок 116. Профили концентраций Н (А) и OH (В) в $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламени (№1) (светлые точки – эксперимент, без добавки; серые точки – с добавкой 0.0190% ТФФО, точки с крестами – с добавкой 0.0180% ГБЦД, линии – моделирование).

слабее концентрацию Н как в зоне основных реакций, так и в зоне продуктов сгорания по сравнению с добавкой ТФФО. Добавка БЭ понизила максимальную концентрацию атома Н примерно в 1.3-2 раза, а в зоне конечных продуктов горения она практически не изменилась (Рисунок 117).

Добавка ТФФО привела к сильному понижению максимальной концентрации OH (в ~1.7 раза), но в конечных продуктах концентрация OH уменьшилась только в ~1.1 раза. Добавка ГБЦД, в отличие от ТФФО, слабо понизила как максимальную, так и конечную концентрацию OH примерно в ~1.2 раза. Добавка БЭ привела к снижению максимальной концентрации OH – почти в 2 раза и практически не повлияла на его концентрацию в зоне конечных продуктов

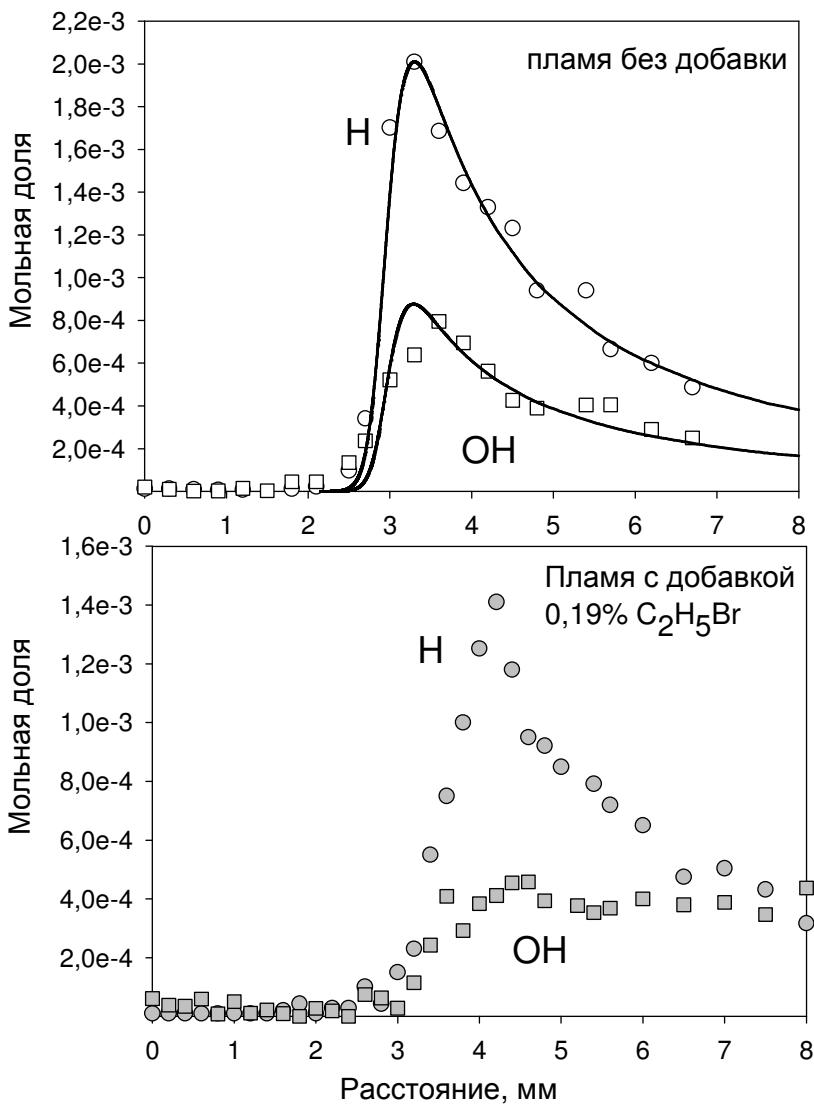


Рисунок 117. Профили концентраций Н и ОН в $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ пламени (№2) (светлые точки – эксперимент, без добавки; серые точки – с добавкой 0.190% $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, линии – моделирование).

горения (Рисунок 117). Из приведенных данных следует, что наиболее правильно определять воздействие ингибитора на адиабатическое пламя по падению концентрации активных частиц в зоне реакций (по изменению максимальных концентраций).

Сравнение относительного изменения максимальных концентраций Н и ОН в результате введения в пламя добавок антиприренов позволяет сделать вывод, что при близких концентрациях этих добавок ТФФО более эффективно ингибирует пламя, чем ГБЦД, так как приводит к более сильному уменьшению в зоне реакций (максимальных) концентрации ОН и Н, а также уменьшению концентрации ОН в зоне конечных продуктов горения. Известно, что действие ГБЦД как ингибитора обусловлено реакциями между атомами Br и H, поэтому Br в большей степени влияет на концентрацию H и в гораздо меньшей степени на OH. ТФФО как

фосфорсодержащее соединение в пламени превращается в окислы фосфора и фосфорные оксикислоты, которые катализируют реакции рекомбинации как Н₂, так и OH.

Сравнение эффективности ГБЦД и БЭ, выраженное как относительное уменьшение максимальной концентрации OH в результате введения этих веществ в пламя (даже в случае пламен немного отличного состава), показывает, что эта величина коррелирует с количеством атомов Br, содержащегося во введенной добавке ГБЦД и БЭ. Так, добавка БЭ в пламя №2 приводит к снижению концентрации OH в 1.67 раза, более сильному, чем добавка ГБЦД в пламени №1, при этом количество Br в пламени №2 в 1.75 раза выше, чем в пламени №1. Это подтверждает, что данные бромсодержащие вещества - ГБЦД и БЭ - проявляют одинаковый механизм ингибиования пламени.

При интерпретации полученных данных возникает вопрос, каков вклад уменьшения температуры (теплофизический фактор) и гибели радикалов в реакциях с ингибитором (химический фактор) в снижение концентрации атома H и радикала OH в пламени с добавкой. Мы попытались выяснить, насколько изменится максимальная концентрация радикалов H и OH при уменьшении температуры в зоне конечных продуктов горения на 110 K, как это наблюдалось в пламени с добавкой. Проведенные нами расчеты показывают, что если ввести в горючую смесь инертный разбавитель (~7% N₂ по объему) то температура в зоне конечных продуктов горения понизится на ~110 K. Это приведет к уменьшению максимальной концентрации H всего в 1.37 раза и OH в 1.64 раза. Таким образом, снижение максимальной концентраций радикала H по данным моделирования за счет понижения температуры гораздо меньше наблюдаемой в эксперименте величины в ~5 и ~3 раза при введении добавки ТФФО и ГБЦД соответственно. Аналогичная ситуация наблюдается и для изменения концентрации H и OH в зоне конечных продуктов горения в пламенах с этими добавками.

В то же время, по данным моделирования, падение максимальной концентрации радикала OH при разбавлении горючей смеси N₂, близко к наблюдаемому в эксперименте значению в пламени с добавкой ТФФО. В случае же введения в пламя добавки ГБЦД уменьшение максимальной концентрации радикала OH в экспериментах более слабое, чем получено в расчетах. Аналогичная зависимость (сопоставимое или немного большее влияние теплофизического фактора по сравнению с химическим фактором) наблюдается в зоне конечных продуктов горения для ТФФО и ГБЦД. Однако эта разница может находиться в переделах экспериментальной ошибки ($\pm 25\%$ относительных) определения концентраций радикалов в пламени. Таким образом, в данных условиях (пламя богатой метано-воздушной смеси) наиболее правильно оценивать эффективность действия антиприренов по изменению максимальной концентрации атомов H.

Как было уже указано выше, наиболее сильный эффект изменения концентрации ключевых атомов и радикалов при добавке ингибиторов в пламя наблюдается в зоне основных химических реакций, в то время как в зоне конечных продуктов горения этот эффект либо такой же, либо гораздо меньше. Это наблюдение позволяет нам сделать вывод о том, что влияние химического фактора в зоне реакций на снижение концентрации радикалов является определяющим. Как мы обнаружили, максимальное воздействие ингибитора на концентрацию активных частиц проявляется в зоне реакций, и судить об эффективности действия ингибитора следует именно по падению их концентраций в этой области адиабатического пламени.

3.3.2. Скорость распространения метано-воздушного пламени с добавками паров труднолетучих антиприренов

Для исследуемых ингибиторов - ТФФО, ГБЦД и БЭ, был измерен эффект этих веществ на нормальную скорость распространения метано-воздушного пламени. Модельное пламя стабилизировалось на горелке Маха-Хебра, для которой скорость распространения пламени (S_u) рассчитывается по формуле: $S_u = W/s$, где W – объемная скорость подачи горючей смеси, s – площадь поверхности пламени. Таким образом, по изменению высоты конуса можно определить изменение скорости распространения пламени при введении добавки ингибитора. Относительная погрешность измерений в данном случае составляет около $\pm 5\%$.

По данным наших измерений, добавка 0.019% об. ТФФО приводит к снижению скорости распространения пламени (пламя №1) на ~30%, а добавка 0.018% об. ГБЦД приводит к снижению скорости распространения пламени только на 16%. Добавка 0.190% об. БЭ приводит к снижению скорости распространения пламени (пламя №2) на 25%. Мы не приводим абсолютные значения скоростей распространения, т.к. этот метод определяет абсолютные скорости с определенной погрешностью.

Очевидно, что ингибирующая эффективность ТФФО по результатам измерений скорости распространения пламени в ~1.8 и ~12 раз выше эффективности ГБЦД и БЭ (в расчете на их мольную долю). Эти данные хорошо согласуются с результатами измерения максимальной концентраций радикала Н в пламени с добавками ТФФО и ГБЦД, согласно которым добавка ТФФО уменьшает концентрацию Н в ~1.8 сильнее, чем ГБЦД. Таким образом, эффективность ТФФО примерно в 2 раза выше, чем ГБЦД. Такое сопоставление результатов, полученных двумя независимыми методами показывает, что метод МПМС применим для определения относительной эффективности антиприренов по изменению максимальной концентрации Н в пламени.

Проведенные нами исследования убедительно показывают, что исследуемые труднолетучие антиприены являются эффективными ингибиторами газофазных реакций окисления углеводородного топлива: их малые добавки не дают заметного эффекта на общее тепловыделение в пламени, однако сильно уменьшают скорость его распространения и пиковую концентрацию атомов Н и радикалов OH в зоне основных химических реакций. Таким образом, полученные результаты однозначно подтверждают гипотезу о том, что уменьшение горючести органических полимерных материалов при введении в них добавок ТФФО и ГБЦД вызвано увеличением скорости обрыва газофазных цепных химических реакций за счет взаимодействия этих антиприенов или продуктов их распада с атомами Н и радикалами OH. Мерой эффективности изученных антиприенов можно считать относительное изменение максимальной концентрации основных носителей цепных реакций - Н и OH в пламени.

Таким образом, в результате проведенных исследований было:

1. Измерено пространственное распределение концентраций стабильных соединений, активных частиц, включая атомы и свободные радикалы, а также измерены профили температуры в пламенах смесей CH₄/O₂/N₂ стабилизованных на горелке Маха-Хебра при давлении 1 атм с добавками ТФФО и ГБЦД в близких к адиабатическим условиях.
2. Показано, что максимальные концентрации Н и OH в пламени при введении добавки паров антиприенов ТФФО и ГБЦД существенно уменьшаются. Эффективность изученных антиприенов на уменьшение скорости горения смесей CH₄/O₂/N₂ коррелирует с величиной относительного уменьшения максимальных концентраций Н и OH в пламени при добавке паров этих антиприенов в исходную горючую смесь.
3. Установлено, что уменьшение горючести органических полимерных материалов при введении в них ТФФО и ГБЦД связано в основном с тем, что в результате взаимодействия этих антиприенов или газообразных продуктов их термического распада с атомами Н или радикалами OH происходит их гибель, в результате чего скорость горения и тепловыделения заметно снижаются, вплоть до полного погасания пламени.
4. Показано, что метод зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии позволяет изучать химическую структуру пламен предварительно перемешанных смесей газов в близких к адиабатическим условиях, а также кинетику и механизм элементарных химических процессов в таких системах.

3.4. Разработка скелетных механизмов ингибиования пламен добавками ТМФ на основе экспериментальных исследований и методов численного моделирования

3.4.1. Скелетный механизм ингибиования и гашения водородного пламени добавками ТМФ

Для разработки скелетного химико-кинетического механизма ингибиования водород-кислородного пламени добавками паров ТМФ, на первом этапе исследований проводили проверку базового скелетного механизма окисления водорода путем численного моделирования скорости горения пламени смесей $H_2/O_2/N_2$ различного стехиометрического состава с фиксированной степенью разбавления $D=[O_2]/([O_2]+[N_2])=0.1$, при давлении $P=1$ атм и начальной температуре $T_0=298$ К. Расчет скорости горения проводили с помощью модуля PREMIX [235] из пакета программ CHEMKIN II [238]. На Рисунке 118 представлены зависимости скорости распространения пламен исследованных смесей $H_2/O_2/N_2$ от коэффициента избытка горючего, полученные с использованием полного детального механизма горения легких углеводородов с добавками ФОС [84], а также с помощью скелетного механизма окисления водорода, представленного в монографии Маусса [171], включающего 13 реакций.

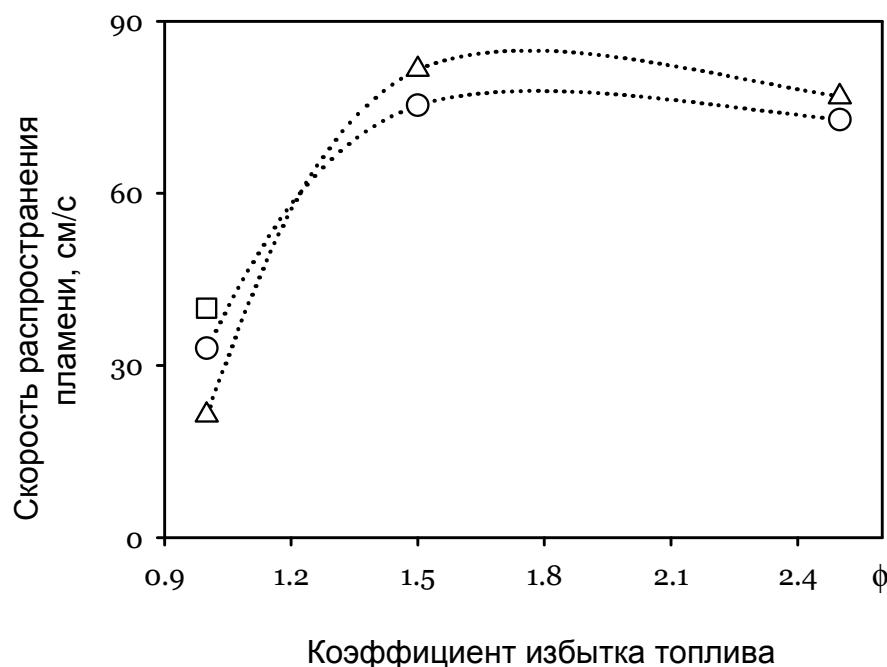


Рисунок 118. Скорость распространения пламени в смеси $H_2/O_2/N_2$ при давлении $P=1$ атм, начальной температуре $T_0=298$ К в зависимости от коэффициента избытка топлива; круги – расчет с помощью механизма [84], треугольники – расчет с помощью механизма [171], квадрат – результаты измерений [285].

Как видно из приведенных на Рисунке 118 результатов, использованный для моделирования скорости распространения пламени скелетный механизм окисления водорода из работы [171] (Таблица 21) удовлетворительно согласуется с данными расчетов, в которых использован полный детальный механизм окисления H_2 . Максимальная разница между расчетами по этим механизмам наблюдается для пламени стехиометрической смеси и составляет $\approx 34\%$, при увеличении коэффициента избытка горючего эта разница значительно уменьшается и при $\phi > 1$ не превышает 8 %.

Таблица 21. Скелетный механизм горения водорода [171]; константы скорости реакций выражены в виде $k = A T^b e^{-E/RT}$

№	Реакция	A^*	b	E^{**}
1	$H + O_2 \Rightarrow O + OH$	2.00×10^{14}	0.0	16818.0
2	$O + OH \Rightarrow H + O_2$	1.57×10^{13}	0.0	842.0
3	$H_2 + O \Rightarrow H + OH$	2.06×10^4	2.7	6292.0
4	$H + OH \Rightarrow H_2 + O$	2.22×10^4	2.7	4376.0
5	$H_2 + OH \Rightarrow H_2O + H$	1.00×10^8	1.6	3301.0
6	$H + H_2O \Rightarrow H_2 + OH$	4.31×10^8	1.6	18292.0
7	$OH + OH \Rightarrow H_2O + O$	1.50×10^9	1.1	100.0
8	$H_2O + O \Rightarrow OH + OH$	1.47×10^{10}	1.1	17007.0
9	$H + O_2 + M \Rightarrow HO_2 + M$	2.30×10^{18}	-0.8	0.0
10	$HO_2 + M \Rightarrow H + O_2 + M$	3.11×10^{18}	-0.8	46744.0
11	$HO_2 + H \Rightarrow OH + OH$	1.50×10^{14}	0.0	1005.0
12	$HO_2 + H \Rightarrow H_2 + O_2$	2.50×10^{13}	0.0	694.0
13	$HO_2 + OH \Rightarrow H_2O + O_2$	6.00×10^{13}	0.0	0.0

* – размерность моль·см·с

** – размерность кал/моль

Ранее в [285, 291] подробно исследовались особенности механизма ингибиравания водородного пламени добавками ТМФ. Как показали результаты сравнения экспериментальных и расчетных данных, разработанный для описания ингибирующего эффекта добавок паров ФОС в углеводородных пламенах механизм [84] дает заметно завышенные величины скорости распространения водород-кислородных пламен при давлении $P=1$ атм. С помощью анализа коэффициентов чувствительности скорости горения к константам скоростей основных реакций фосфорсодержащих продуктов превращения

ТМФ было установлено, что скорость распространения пламени сильно зависит от констант скорости 3-х реакций:



Как можно видеть, приведенные выше стадии - это реакции с участием ТМФ и фосфорорганического продукта его взаимодействия с атомом водорода, что очень сильно отличает водородные пламена от углеводородных, в которых основными реакциями ингибирования является взаимодействие оксидов фосфора и фосфорных кислот с ключевыми атомами и радикалами [80]. Для согласования модели с экспериментом были изменены константы скоростей указанных выше реакций (3.17)–(3.19). Для реакции (3.17) был увеличен в два раза (с $2.2 \cdot 10^9$ до $4.4 \cdot 10^9$) предэкспоненциальный множитель константы скорости. Наиболее правильным подходом при изменении механизма является определение с помощью квантово-химических расчетов констант скоростей ключевых реакций с участием ФОС, поэтому в настоящей работе константа скорости для реакции (3.17) в предлагаемом скелетном механизме, по сути, является эффективной реакцией рекомбинации атомов водорода, что дает основания для ее варьирования в некоторых пределах для достижения согласия расчетов скорости горения пламени $H_2/O_2/N_2$, выполненных с помощью скелетного механизма, с данными измерений и расчетов по детальному механизму.

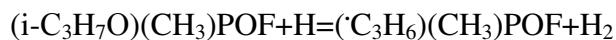
На втором этапе исследований для получения механизма ингибирования добавкой ТМФ водородных пламен с минимальным количеством стадий, была предложена двухступенчатая схема реакций, в которой ключевой является реакция (3.17), имеющая максимальный коэффициент чувствительности для скорости распространения пламени. Для того чтобы эта схема представляла замкнутый каталитический процесс рекомбинации атомов водорода, была использована вторая реакция [84] в виде:



Впервые константа скорости реакции (3.17) была оценена в [84], а в изначальном варианте механизма превращения ТМФ (например, [69]) эта реакция отсутствовала. Однако нужно отметить, что для аналогичной реакции диметилметилfosфоната с атомом водорода:



константа скорости была оценена работе [77] в виде $k = 1 \cdot 10^{12} \exp(-4000/RT)$. Для аналогичной реакции атома водорода с зарином (изопропиловый эфир фторангидрида метилfosфоновой кислоты):



константа скорости была рассчитана квантовохимическими методами в работе [85]. При этом механизм превращения зарина содержит две идентичные стадии с разными величинами энергии активации и предэкспонента в константах скорости: $2.40 \cdot 10^8 T^{1.5} \exp(-4280/RT)$ и $1.40 \cdot 10^9 T^{1.5} \exp(-7400/RT)$. В первом приближении, кинетика этих реакций довольно близка к кинетике реакции (3.17) [84], поэтому ее кинетические параметры допустимо использовать для оценки констант скорости реакций аналогичных соединений. Но, как оказалось, расчеты с помощью скелетного механизма горения водорода [171] и включенными в него реакциями (3.17) и (3.20) не согласуются как с экспериментальными данными [285], так и с результатами расчетов с помощью детального механизма [89, 84]. Поэтому для согласования между собой этих данных предэкспонент константы скорости реакции (3.17) был уменьшен до значения $2.05 \cdot 10^8$. В Таблице 22 представлены константы скоростей реакций (3.17) и (3.20), подобранные в данной работе и рекомендованные в [285, 291].

Таблица 22. Реакции (3.17) и (3.20) и их константы скорости; A' – значение предэкспоненциального множителя константы скорости по данным [285, 291]. Константы скорости выражены в виде $k = A T^b e^{-E/RT}$

#	Реакция	A^*	b	E^{**}	$A' [285]$
14	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + \text{H} \rightleftharpoons (\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO} + \text{H}_2$	2.05×10^8	1.5	7140.0	4.4×10^9
15	$(\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO} + \text{H} \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$	1.50×10^{14}	0.0	0.0	1.50×10^{14}

* – размерность моль·см·с

** – размерность кал/моль

Результаты расчетов зависимости скорости горения смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой 0.04 % об. ТМФ от коэффициента избытка горючего, выполненные с помощью детального механизма превращения ФОС в углеводородных пламенах [84, 285, 291], с помощью скелетного механизма горения H_2 с указанным в Таблице 22 значением константы скорости реакции (3.17), а также результаты измерений из работы [285], представлены на Рисунке 119. Как можно видеть из этого рисунка, предложенный вариант скелетного механизма ингибирования $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ добавками ТМФ удовлетворительно согласуется как с расчетом по полному механизму, так и с

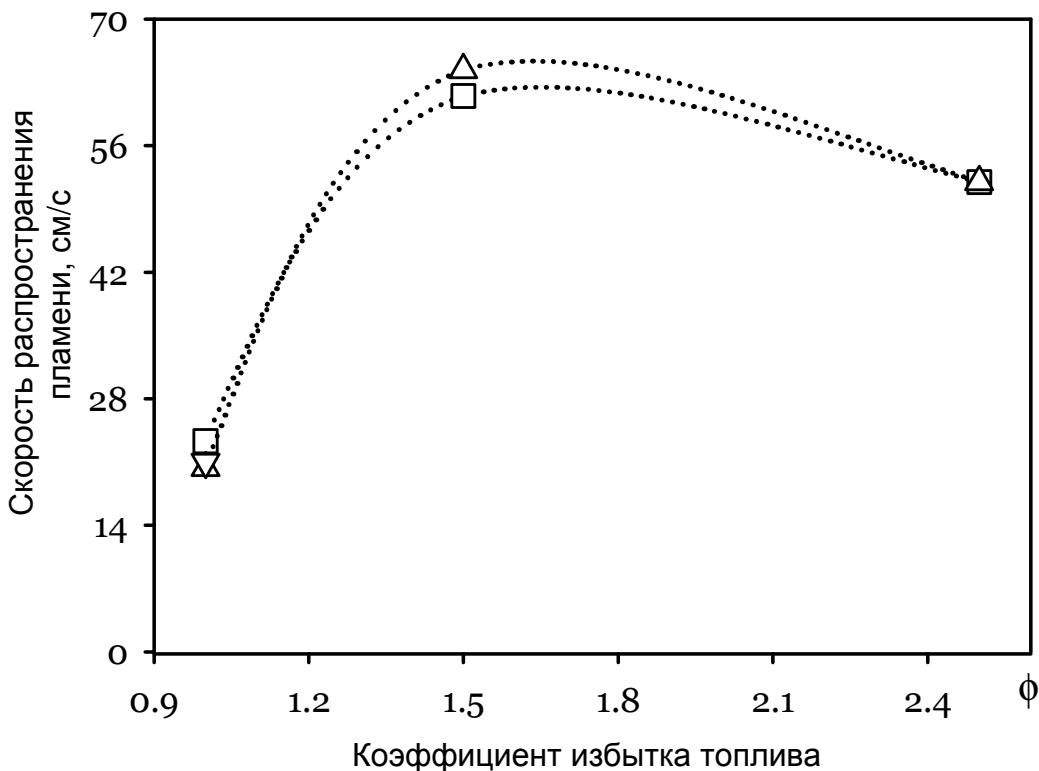


Рисунок 119. Скорость распространения пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2+0.04\% \text{ об. ТМФ}$ в зависимости от коэффициента избытка топлива; квадраты – расчет по детальному механизму [84] с константами скорости реакций [285, 291], треугольники – расчет по скелетному механизму (Таблицы 21 и 22), перевернутый треугольник – данные эксперимента [285].

данными экспериментов, что дает основания полагать о его применимости для численного моделирования газодинамики гашения пожаров с помощью ФОС.

Для оценки применимости предложенного скелетного механизма для предсказания предела гашения пламен при больших концентрациях добавки ТМФ (что важно для моделирования гашения пожаров) были проведены расчеты скорости горения смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при коэффициенте избытка горючего $\phi = 1, 1.5$ и 2.5 при различной концентрации добавки паров ТМФ с помощью скелетного и детального механизмов. Сравнение приведенных на Рисунке 120 данных показывает, что в случае концентрации добавки ТМФ 0.1 % об. обе модели согласуются между собой с точностью не хуже 15 %, однако в стехиометрическом пламени скелетный механизм в пламени без добавки ТМФ дает слишком заниженную скорость горения по отношению к полному механизму. При увеличении концентрации добавки ТМФ до 0.3-0.4 % об. расхождения между данными моделирования разными механизмами возрастают, особенно в пламени с $\phi=1.5$, где это расхождение составляет 80-75 %. Дальнейшее увеличение концентрации добавки паров ТМФ приводит к относительному уменьшению расхождений до 25-35 %.

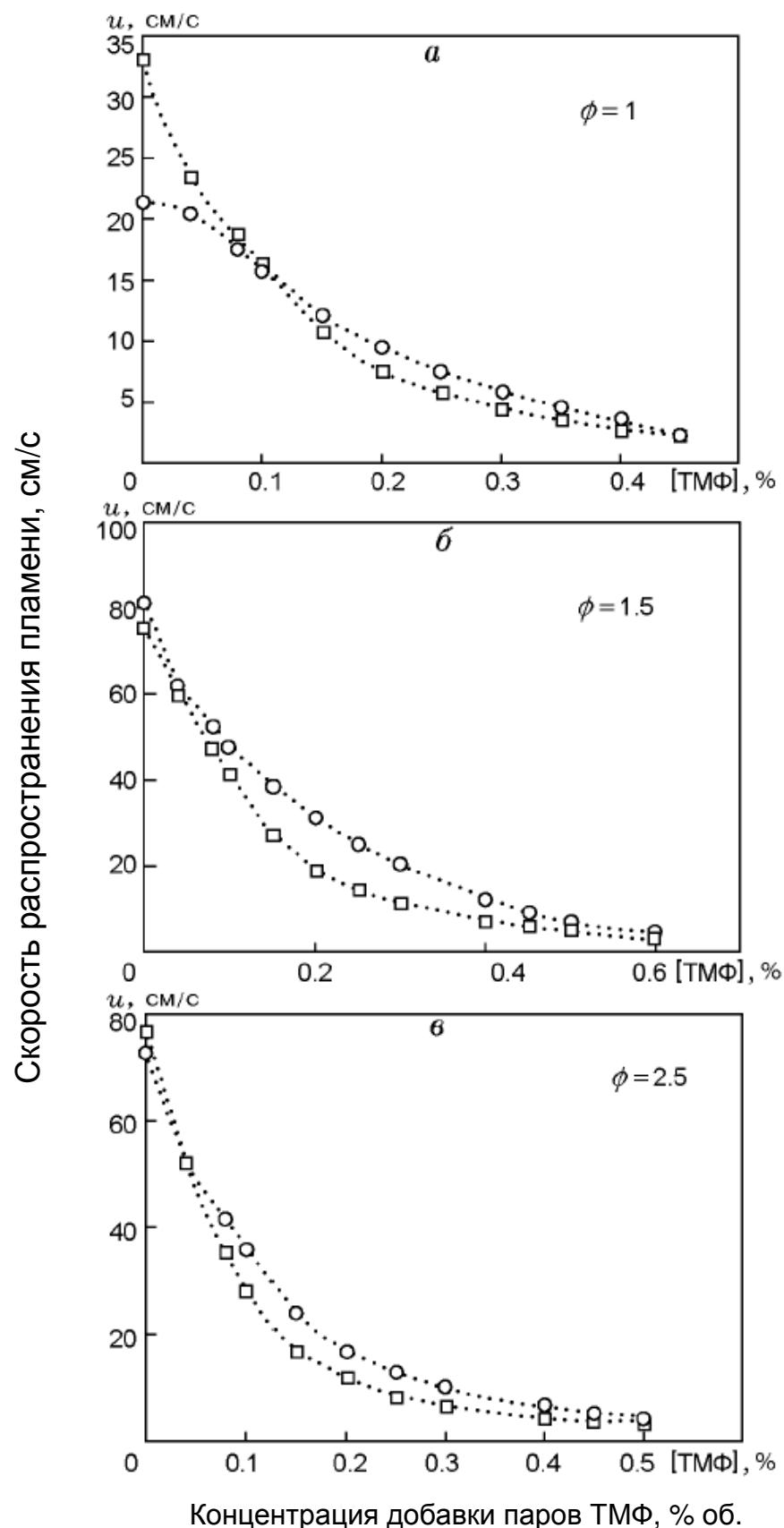


Рисунок 120. Скорость распространения пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ в зависимости от объемной концентрации добавки паров ТМФ в горючей смеси; кружки – расчет по скелетному механизму, квадраты – расчет по детальному механизму [84].

Возможной причиной наблюдаемого несоответствия результатов моделирования скорости горения смесей $H_2/O_2/N_2/TMF$, полученных с использованием полного и скелетного механизмов, может являться тот факт, что скелетный механизм описывает только процессы рекомбинации активных центров в реакциях с TMF, в то время как в полном детальном механизме дополнительно учитываются реакции окисления углеводородных фрагментов молекулы TMF. Таким образом, при увеличении концентрации добавки TMF увеличивается коэффициент избытка топлива в горючей смеси, т.е. добавка TMF может рассматриваться как добавка топлива. Если учесть изменение коэффициента избытка горючего, уменьшив в горючей смеси концентрацию водорода на соответствующую величину, то различие в результатах расчетов по обоим механизмам заметно уменьшится.

В случае оценки пределов распространения пламени при достижении величины скорости распространения пламени, равной 5 см/с [6], расчеты по полному детальному [84] и скелетному механизму (Рисунок 120) дают удовлетворительно согласующиеся между собой величины минимальной гасящей концентрации TMF для $H_2/O_2/N_2$ пламен с $\phi = 1, 1.5$ и 2.5 (Таблица 23). Как можно видеть из Таблицы 23, расчет с помощью скелетного механизма дает слегка завышенные, по сравнению с моделированием по полному механизму, на 22 %, 19 % и 25 % величины МГК TMF для пламени смесей $H_2/O_2/N_2$ с $\phi=1.0, 1.5$ и 2.5 соответственно, что позволяет говорить о возможности применения предложенного скелетного механизма для численных расчетов процесса гашения пожара пожаротушащими составами на основе ФОС.

Таблица 23. Минимальные гасящие концентрации паров TMF (МГК TMF) для пламен смесей $H_2/O_2/N_2$ различного стехиометрического состава, рассчитанные с помощью разных механизмов

ϕ	МГК TMF, % об.	
	детальный механизм [84]	скелетный механизм
1	0.27	0.33
1.5	0.48	0.57
2.5	0.36	0.45

Отметим, что в случае численного моделирования гашения пожаров с использованием предложенного скелетного механизма TMF в случае пламегасителей на основе других фосфорсодержащих соединений, например, таких как гидрофторированные

ФОС [292], в реакциях (3.17) и (3.20) следует заменить ТМФ и $(\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}$ на соответствующий реагент и его производное. Однако вопрос подбора точных значений кинетических параметров константы скорости реакций для этих гидрофторированных ФОС пока остается открытым. Введение фтора в молекулы таких соединений может привести к изменению энергии связи С—Н, поэтому энергия активации реакции превращения таких веществ может сильно измениться по сравнению с аналогичными нефтоторированными соединениями. Тем не менее, для моделирования процесса гашения пожаров в качестве первого приближения вполне приемлемо использовать константы скорости реакций, которые были предложены в настоящей работе.

3.4.2. Скелетный механизм ингибиования и гашения метанового пламени добавками ТМФ

Для разработки скелетного химико-кинетического механизма ингибиования метано-кислородных пламен добавками паров ТМФ численно исследованы пламена метано-воздушных смесей с разным стехиометрическим составом при давлении $P=1$ атм и начальной температуре $T_0=308$ К. В качестве скелетного механизма для описания ингибирующего эффекта добавок паров ФОС в пламенах метано-воздушных смесей с добавкой ФОС на основе ранее проведенных исследований [84, 89, 276, 285, 291, 293-296] предложен набор реакций, состоящий из 23 элементарных стадий для 18 соединений, из которых 3 являются фосфорсодержащими веществами - PO_2 , HOPO , HOPO_2 . Предложенный химико-кинетический механизм включает в себя 5 обратимых и 18 необратимых реакций, перечисленных в Таблице 24.

Численный расчет скорости горения пламен смесей метан-воздух проводился с помощью программы PREMIX [235] из пакета CHEMKIN II [238]. Результаты численного моделирования скорости распространения метано-воздушных пламен, выполненные с помощью скелетного механизма (Таблица 24) были сопоставлены с расчетами на основе полного детального механизма [84], содержащего 682 реакции и 121 соединений, и разработанного для предсказания ингибирующего эффекта добавок ФОС в метано- и пропано-воздушных пламенах.

На Рисунке 121 представлены зависимости скорости горения смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ от коэффициента избытка топлива, рассчитанные с помощью скелетного и полного [84] механизмов ингибиования горения углеводородных пламени добавками ФОС, а также экспериментальные данные из работ [286, 287, 295]. Как можно видеть из Рисунка 121, данные численных расчетов скорости горения достаточно хорошо согласуются между собой в диапазоне $0.85 < \phi < 1.35$, а также удовлетворительно описывают результаты измерений в этом

диапазоне коэффициентов избытка горючего. Расхождение между этими данными в пламенах $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ стехиометрических и богатых смесей составляет $\sim 10\%$. Наибольшее расхождение расчетов по скелетному механизму с данными измерений наблюдается в пламенах бедных смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ и составляет $\sim 20\%$ и $\sim 50\%$, для $\phi=0.8$ и 0.7 соответственно.

Таблица 24. Скелетный механизм ингибиования пламен метано-воздушных смесей добавками паров ТМФ. Константы скорости реакций выражены в виде $k=A T^b \exp^{-E/RT}$

№	Реакции	A^*	b	E^*
1.	$\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$	6.73×10^{15}	-0.5	16670
2.	$\text{O}+\text{H}_2=\text{H}+\text{OH}$	5.06×10^4	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^{23}	-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.	$\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$	1.80×10^5	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.	$\text{CH}_3+\text{HCO}=>\text{CH}_4+\text{CO}$	2.65×10^{13}	0	0
17.	$\text{O}+\text{CH}_3=>\text{H}+\text{CH}_2\text{O}$	5.06×10^{13}	0	0
18.	$\text{O}+\text{CH}_3=>\text{H}+\text{H}_2+\text{CO}$	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^{13}	-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; Е – кал/моль.

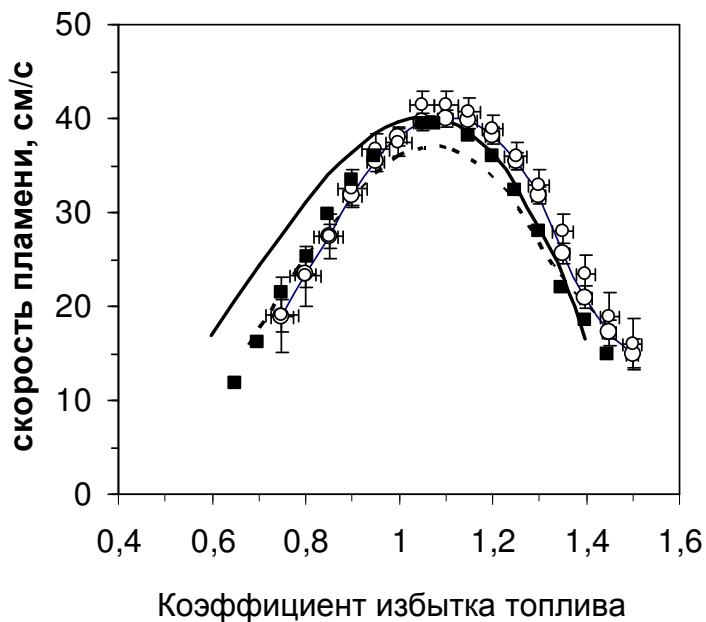


Рисунок 121. Скорость распространения пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ при атмосферном давлении и начальной температуре $T_0=308$ К в зависимости от коэффициента избытка топлива; экспериментальные данные: кружки [295], квадраты [286, 287]; сплошные линии: расчет с помощью скелетного механизма, пунктирная линия – расчет с помощью полного механизма [84].

На Рисунке 122 приведены зависимости скорости распространения пламени смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой 0.06% об. паров ТМФ от коэффициента избытка горючего, рассчитанные с помощью полного детального механизма ингибиции углеводородных пламен добавками ФОС [84], а также результаты измерений из работы [295]. Как можно видеть, полная детальная модель ингибиции добавками ФОС [84] удовлетворительно описывает результаты измерений скорости горения метано-воздушных пламен с добавкой ТМФ.

Анализ коэффициентов чувствительности скорости распространения пламени к константам скорости реакций с участием фосфорсодержащих соединений выявил следующие ключевые стадии в скелетном механизме:



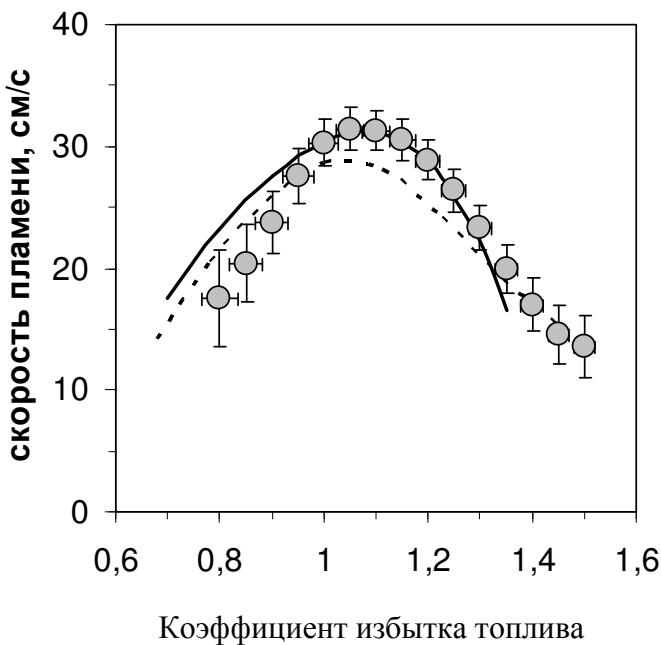


Рисунок 122. Скорость распространения пламени $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой фосфорсодержащего компонента в зависимости от коэффициента избытка горючего, $P = 1$ атм, $T_0=308$ К. Кружки - эксперимент с добавкой 0.06% об. ТМФ [295], пунктирная линия - расчет с помощью полного механизма [84] с добавкой 0.06% об. ТМФ; сплошная линия - расчет с помощью скелетного механизма с добавкой 0.06% об. PO_2 .

Из приведенных реакций видно, что фосфорсодержащие продукты превращения ТМФ в метано-воздушных пламенах являются основными ингибиторами горения. Образование PO_2 из ТМФ происходит относительно быстро и этот процесс не влияет на скорость распространения метано-воздушного пламени. Учитывая эти факты, в скелетный механизм горения метано-воздушных смесей были включены 4 вышеуказанные реакции (3.21 – 3.24) для описания ингибирующего эффекта добавки ТМФ. Также при расчетах с использованием скелетного механизма добавка ТМФ заменялась добавкой PO_2 с той же начальной концентрацией. Результаты численного моделирования скорости распространения пламен смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой PO_2 , проведенного с использованием скелетного механизма ингибирования ТМФ, приведены на Рисунке 122. Как видно из этого рисунка, предложенный скелетный механизм удовлетворительно описывает экспериментальные данные по влиянию добавки ТМФ в метано-воздушные смеси на скорость их горения. Также из сравнения приведенных на Рисунке 122 результатов можно видеть, что разработанный скелетный механизм предсказывает несколько более высокие величины скорости распространения пламен с добавкой ТМФ по сравнению с расчетами на основе полного детального механизма [84]. Заметное

расхождение результатов расчетов по скелетному и полному механизму наблюдается в пламенах бедных смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ с $\phi=0.7$, величина которого составляет около 24%, а в области стехиометрических и богатых пламен эта разница значительно меньше. Также можно видеть из Рисунка 122, что при $\phi=1-1.3$ результаты расчетов с помощью скелетного механизма лучше описывают результаты экспериментов [295], чем расчеты с помощью детального механизма. В целом можно констатировать, что разработанный скелетный механизм с удовлетворительной точностью описывает скорость распространения пламен смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой ТМФ в диапазоне $\phi=0.7 - 1.4$ и поэтому может быть использован для численного моделирования процесса тушения пожаров с использованием пламегасителей на основе ФОС.

3.4.3. Скелетный механизм ингибиования и гашения пламен водорода и метана добавками ТМФ

Для разработки скелетного механизма ингибиования пламен добавками ФОС в качестве исходного был взят механизм [84, 89], включающий максимальное количество элементарных реакций с участием фосфорсодержащих соединений (ФСС). Помимо реакций ФСС этот механизм включает в себя подмеханизмы горения водорода, метана и пропана. В целом механизм включает из 682 реакций для 121 соединений, из них 44 содержат атомы фосфора.

Общая схема реакции ФСС [84] содержала подмеханизмы для превращения триметилfosфата (ТМФ) и диметилметилфосфоната (213 реакций). Поскольку общее количество реакций в механизме довольно большое, влияние большинства из них на скорость, структуру и другие характеристики пламени изучено недостаточно. В первую очередь речь идет о реакциях с участием P_2O_3 , P_2O_4 , P_2O_5 и фосфорогранических интермедиаторов. Кроме того, исходный механизм содержит некоторые идентичные реакции с разными константами скорости. Нужно отметить, что авторы [89] сосредоточили свое внимание на улучшении кинетических параметров реакций так называемых малых ФСС, то есть оксидов фосфора и оксикислот с одним атомом фосфора в их молекулах. Это связано с тем, что в основном эти реакции ответственны за гибель носителей цепей в пламени. Из сказанного следует, что исходный механизм имеет довольно высокий потенциал для редуцирования.

Перед проведением сокращения механизма ингибиования пламени [84] следует выделить в нем основные реакции, имеющие сильное влияние на скорость распространения

пламен водорода и метана. Также представляется разумным сохранить основные пути превращения ТМФ в конечные фосфорсодержащие соединения (ФСС).

Пути превращения ключевых ФСС, включая ТМФ, были рассчитаны в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{TMF}$ (400 ppm) и $\text{CH}_4/\text{воздух}/\text{TMF}$ (600 ppm) различных составов для составления скелетного механизма.

На Рисунке 123 показана схема путей превращения ключевых компонентов в пламенах $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{TMF}$ (400 ppm) ($\phi=1.6$, $D=0.09$) и $\text{CH}_4/\text{воздух}/\text{TMF}$ (600 ppm) ($\phi=1.0$, $D=0.209$). ($D=[\text{O}_2]/([\text{O}_2]+[\text{N}_2])$, где $[\text{N}_2]$ и $[\text{O}_2]$ - концентрация азота и кислорода в исходной

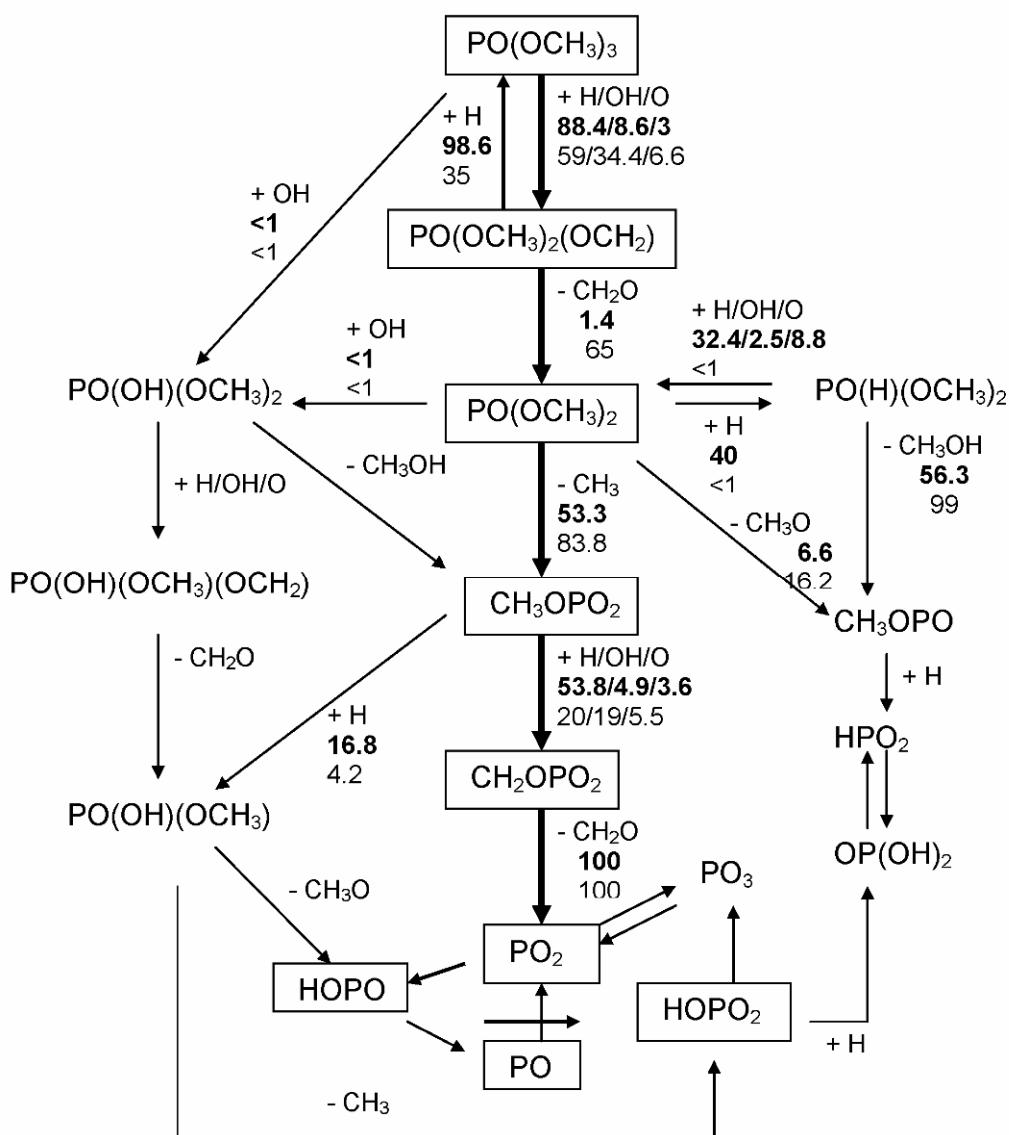


Рисунок 123. Схема путей превращения ТМФ и основных фосфорсодержащих соединений в пламена; доля массовых потоков (в %) приведена для пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{TMF}$ (400 ppm) $\phi=1.6$, $D=0.09$ (жирный шрифт) и для пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}/\text{TMF}$ (600 ppm) $\phi=1.0$ (обычный шрифт). Соединения в прямоугольных рамках включены в скелетный механизм.

горючей смеси). Относительная скорость расходования веществ выражается как отношение скорости реакции в данной стадии к сумме скоростей расходования данного соединения во всех его реакциях. Разница в значениях интегральных скоростей расходования ФСС в этих двух пламенах связана не только с разницей в составе исходных смесей (H_2 и CH_4), но и с различием температур в основной зоне реакции в этих пламенах. Максимумы скорости реакции в метановом пламени находятся в диапазоне температур 1400-1500 К, в то время как в разбавленных пламенах водорода эта температура несколько ниже (1200-1250 К). Анализ путей реакции позволили идентифицировать ключевые ФСС и построить скелетный механизм. На Рисунке 123 прямоугольниками выделены соединения, включенные в разработанный скелетный механизм.

Ранее в работе Рыбицкой и соавт. [282] были идентифицированы восемь важнейших реакций, ответственных за ингибицию углеводородных пламен добавками ФОС. При изучении особенностей ингибиции пламен $H_2/O_2/N_2$ добавками ТМФ при атмосферном давлении [285, 291] с использованием анализа чувствительности были определены десять реакций с участием ФСС, имеющие наибольшее влияние на скорость распространения пламени. Ключевые реакции для пламен водорода и углеводородов приведены в Таблице 25.

На Рисунке 124 показаны рассчитанные коэффициенты чувствительности скорости пламени $H_2/O_2/N_2/TMF$ и $CH_4/\text{воздух}/TMF$ к константам скорости реакций, играющих ключевую роль в ингибиции пламени.

Как можно видеть, приведенные на Рисунке 124 реакции аналогичны приведенным в Таблице 25. Особенностью ингибиции пламен водородо-воздушных смесей добавкой ТМФ при атмосферном давлении является участие самого ТМФ и некоторых фосфорорганических соединений в циклах реакций рекомбинации легких радикалов. Четыре реакции с участием легких ФСС также дают вклад в гибель активных радикалов в пламени, но эти реакции играют менее важную роль по сравнению с теми, которые связаны с ФОС, особенно в менее разбавленных пламенах. В пламени углеводородов реакции исходных ФОС не вносят заметного вклада в ингибицию, если они не лимитируют образование легких ФСС.

Таблица 25. Ключевые реакции ингибиции в водородных и углеводородных пламенах с участием фосфорсодержащих веществ

Водородные пламена	Углеводородные пламена
$PO(OCH_3)_3 + H = PO(OCH_3)_2(OCH_2) + H_2$	—
$PO(OCH_3)_3 + OH = PO(OCH_3)_2(OCH_2) + H_2O$	—
$PO(OCH_3)_3 + OH = PO(OH)(OCH_3)_2 + CH_3O$	—
$PO(OCH_3)_2(OCH_2) = PO(OCH_3)_2 + CH_2O$	—

$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)+\text{H}=\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$	—
$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)+\text{O}=\text{PO}(\text{OCH}_3)_2\text{O}+\text{CH}_2\text{O}$	—
$\text{HOPO}+\text{OH}=\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}$	$\text{HOPO}+\text{OH}=\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}$
$\text{HOPO}+\text{O}=\text{OH}+\text{PO}_2$	$\text{HOPO}+\text{O}=\text{OH}+\text{PO}_2$
$\text{HOPO}+\text{H}=\text{H}_2+\text{PO}_2$	$\text{HOPO}+\text{H}=\text{H}_2+\text{PO}_2$
$\text{HOPO}_2+\text{H}=\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}$	$\text{HOPO}_2+\text{H}=\text{PO}_2+\text{H}_2\text{O}$
$\text{PO}_2+\text{H}+\text{M}=\text{HOPO}+\text{M}$	$\text{PO}_2+\text{H}+\text{M}=\text{HOPO}+\text{M}$
—	$\text{HOPO}+\text{O}+\text{M}=\text{HOPO}_2+\text{M}$
—	$\text{PO}_2+\text{OH}+\text{M}=\text{HOPO}+\text{M}$

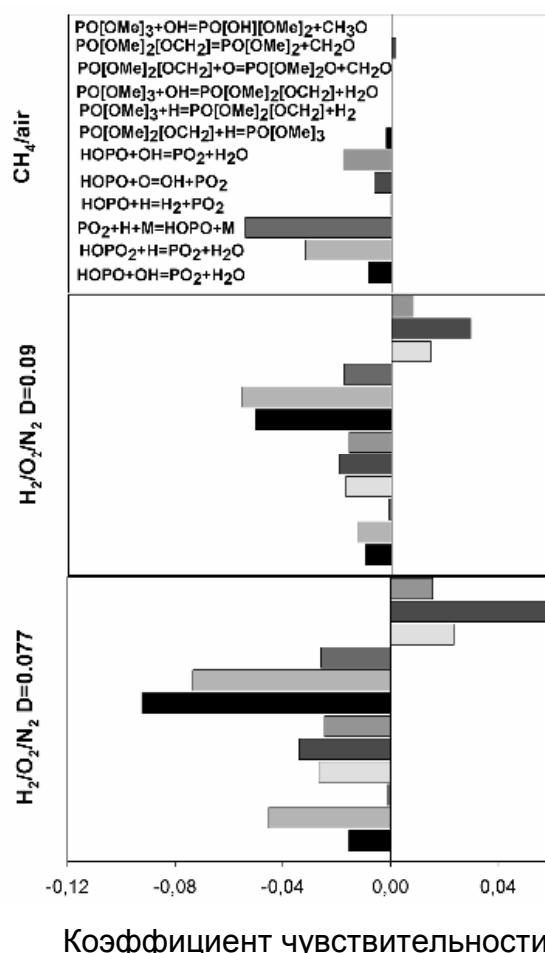


Рисунок 124. Коэффициенты чувствительности по скорости распространения пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{ТМФ}$ (400 ppm) ($\phi=1.6$, $D=0.09$, 0.077) и пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}/\text{ТМФ}$ (600 ppm) $\phi=1.0$ к константам скорости реакций механизма ингибиования [84] с участием фосфорсодержащих соединений.

Рисунок 123 показывает, что ТМФ расходуется главным образом в реакциях $\text{TMF}+\text{H}=\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)+\text{H}_2$, $\text{TMF}+\text{O}=\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)+\text{OH}$ и $\text{TMF}+\text{OH}=\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)+\text{H}_2\text{O}$ с образованием радикала $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)$. В пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{TMF}$ почти 99% $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)$ превращается обратно в ТМФ, обеспечивая тем самым цикл ингибиования в разбавленных водородных пламенах. Реакции $\text{TMF}+\text{H}=\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)+\text{H}_2$ и $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)+\text{H}=\text{TMF}$ имеют наибольший коэффициент чувствительности в водородно-воздушном пламени (Рисунок 124). Указанные выше реакции представляют цикл каталитической рекомбинации атомов Н с образованием H_2 . По этой причине данные реакции объясняют увеличение эффективности ингибиования добавками ТМФ при увеличении коэффициента избытка топлива в водородных пламенах при давлении $P=1$ атм.

Расходование $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)$ происходит главным образом через его термическую деструкцию с образованием $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ и формальдегида CH_2O . Основным путем превращения ТМФ является реакций $\text{TMF}\rightarrow\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)\rightarrow\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$. Принимая во внимание высокую чувствительность скорости пламени водорода к этим реакциям, мы включили их в скелетный механизм (реакции 1-3, Таблица 26). На Рисунке 123 также представлены соединения $\text{PO}(\text{H})(\text{OCH}_3)_2$ и $\text{PO}(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$, связанные с превращением $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ и ТМФ. Скорость пламени водорода довольно чувствительна к реакции $\text{TMF}+\text{OH}=\text{PO}(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2+\text{CH}_3\text{O}$ (Рисунок 124).

Согласно Рисунку 123 менее 1% $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ и ТМФ расходуются посредством этой реакции. Поэтому эта реакций не была включена в скелетный механизм. В пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{TMF}$ (400 ppm) с $\varphi = 1.6$, $D = 0.09$, 40% $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ расходуется в реакции с Н с образованием $\text{PO}(\text{H})(\text{OCH}_3)_2$. Около 50% $\text{PO}(\text{H})(\text{OCH}_3)_2$ преобразуется обратно в $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ в реакциях $\text{PO}(\text{H})(\text{OCH}_3)_2+\text{H}=\text{PO}(\text{OCH}_3)_2+\text{H}_2$, $\text{PO}(\text{H})(\text{OCH}_3)_2+\text{OH}=\text{PO}(\text{OCH}_3)_2+\text{H}_2\text{O}$, $\text{PO}(\text{H})(\text{OCH}_3)_2+\text{O}=\text{PO}(\text{OCH}_3)_2+\text{OH}$. В метано-воздушных пламенах эти пути несущественны и поэтому нет необходимости включать их в скелетный механизм превращения ТМФ.

Схема превращения ТМФ на Рисунке 123 дает объяснение того факта, что каталитический цикл $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3\rightarrow\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)$ играет незначительную роль в пламени метан/воздуха. С одной стороны, в метановом пламени поток превращения веществ в реакции $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)+\text{H}\rightarrow\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ заметно ниже, чем в водородном пламени (35% вместо 98,6%). С другой стороны, поток превращения $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)$ с образование $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ составляет 65% в метановом пламени и только 1.4% в водородном пламени (т.е. отличие почти в 50 раз). Таким образом, существенно более высокая скорость превращения $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)$ (реакция 3, Таблица 26) и более низкая скорость реакции 2 (Таблица 26) в метановом пламени

Таблица 26. Разработанный скелетный механизм ингибиования для водородных и углеводородных пламен при атмосферном давлении

#	Реакция	A*	n	E*
1	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_3 + \text{H} \Rightarrow \text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2) + \text{H}_2$	2.20×10^9	1.5	7140.0
2	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2) + \text{H} \Rightarrow \text{PO}(\text{OCH}_3)_3$	1.50×10^{14}	0.0	0.0
3	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2) \Rightarrow \text{PO}(\text{OCH}_3)_2 + \text{CH}_2\text{O}$	2.00×10^{12}	0.0	38950.0
4	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{OPO}_2 + \text{CH}_3$	4.00×10^{13}	0.0	36000.0
5	$\text{CH}_3\text{OPO}_2 + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_2\text{OPO}_2 + \text{H}_2$	7.2010×8	1.5	4860.0
6	$\text{CH}_3\text{OPO}_2 + \text{OH} \Rightarrow \text{CH}_2\text{OPO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.60×10^6	2.0	-1000.0
7	$\text{CH}_2\text{OPO}_2 \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{PO}_2$	2.00×10^{13}	0.0	21000.0
8	$\text{PO}_2 + \text{OH} + \text{M} \Rightarrow \text{HOPO}_2 + \text{M}$	1.60×10^{24}	-2.3	285.0
9	$\text{HOPO}_2 + \text{O} + \text{M} \Rightarrow \text{HOPO}_2 + \text{M}$	1.20×10^{27}	-3.0	2040.0
10	$\text{HOPO}_2 + \text{H} \Rightarrow \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5.16×10^{19}	-1.8	10726.0
11	$\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HOPO}_2 + \text{H}$	3.56×10^{10}	0.4	18567.8
12	$\text{PO}_2 + \text{H} + \text{M} \Rightarrow \text{HOPO} + \text{M}$	5.36×10^{24}	-2.0	645.0
13	$\text{HOPO} + \text{H} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{PO}_2$	1.00×10^{13}	0.0	11000.0
14	$\text{H}_2 + \text{PO}_2 \Rightarrow \text{HOPO} + \text{H}$	7.18×10^8	1.2	21409.1
15	$\text{HOPO} + \text{O} \Rightarrow \text{OH} + \text{PO}_2$	1.00×10^{13}	0.0	0.0
16	$\text{HOPO} + \text{OH} \Rightarrow \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.80×10^6	2.0	-1500.0
17	$\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HOPO} + \text{OH}$	1.14×10^4	2.8	24538.7
18	$\text{PO} + \text{OH} \Rightarrow \text{H} + \text{PO}_2$	1.00×10^{13}	0.0	0.0
19	$\text{H} + \text{PO}_2 \Rightarrow \text{PO} + \text{OH}$	2.09×10^{17}	-0.9	19691.7
20	$\text{PO} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{PO}_2 + \text{O}$	1.00×10^{12}	0.0	0.0
21	$\text{HOPO} + \text{H} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{PO}$	3.00×10^{12}	0.0	8300.0
22	$\text{H}_2\text{O} + \text{PO} \Rightarrow \text{HOPO} + \text{H}$	9.10×10^5	1.7	14647.0

* – Единицы моль·см·с и кал/моль

демонстрирует низкую эффективность реакции рекомбинации атомов водорода в цепочке $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3 \rightarrow \text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OCH}_2)$. Основной путь превращений фосфорсодержащих соединений представляет собой последовательность с участием следующих стадий: $\text{PO}(\text{OCH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OPO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OPO}_2 \rightarrow \text{PO}_2$, которые реализуются в скелетном механизме. Дальнейшее превращение фосфорорганических промежуточных соединений в PO_2 описывается 4 основными реакциями (реакции 4-7, Таблица 26). Выбор данных реакций

проводился на основе расчетов потоков превращения фосфорсодержащих веществ (Рисунок 123) и путем расчета полной скорости реакций фосфорсодержащих веществ по всей зоне горения. В исходном механизме реакции 1-7 считались необратимыми, но расчет скоростей прямых и обратных реакций (с использованием программы Mechmod [275]) показал, что обратными реакциями следует пренебречь.

В скелетный механизм были включены 10 реакций с участием фосфорсодержащих веществ. Как показали результаты проведенных расчетов, реакции 8, 9, 12, 15 и 20 можно рассматривать как необратимые реакции, но для остальных следует рассмотреть как прямые, так и обратные реакции. Для этих стадий константы скорости обратных реакций рассчитывались с использованием программного обеспечения Mechmod [275]. Прямые и обратные реакции приведены в Таблице 26 как отдельные уравнения реакции: 10 и 11, 13 и 14, 16 и 17, 18 и 19 и 21 и 22. Некоторые реакции представлены как необратимые, поскольку для них скорость обратных реакций на несколько порядков меньше, чем у прямых в зоне горения.

В механизме [84] реакции $\text{HOPO} + \text{OH} = \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{PO}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{HOPO} + \text{M}$ имеют константы скорости с двойным набором кинетических параметров. Константы скорости первой реакции имеют разные предэкспоненциальные факторы и температурные зависимости. Для реакции $\text{HOPO} + \text{OH} = \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ константы скорости были рассчитаны в широком температурном диапазоне (300-1500 К), и было установлено, что эти две константы скорости могут быть заменены на одну, выраженную как $1.2 \cdot 10^6 T^2 \exp(1500/RT)$. Кроме того, анализ показал, что предэкспоненциальный коэффициент для константы скорости этой реакции должен быть увеличен с $1.2 \cdot 10^6$ до $1.8 \cdot 10^6$.

Для реакции $\text{PO}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{HOPO} + \text{M}$ обе константы скорости имеют одинаковые температурные зависимости и энергии активации. Константа скорости общей реакции будет определяться суммой предэкспоненциальных факторов, а в скелетном механизме она представлена как $5.36 \cdot 10^{24} \cdot T^{-2} \exp(-645/RT)$.

3.4.4. Проверка скелетного механизма

Проверка разработанного скелетного механизма проводилась путем сравнения измеренной и рассчитанной скорости распространения пламен смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, $\text{CH}_4/\text{воздух}$ и синтез-газ/воздух с добавкой ТМФ. Моделирование пламени было выполнено с использованием исходного механизма [84] и скелетного (Таблица 26). Механизм [84], за

исключением реакций, связанных с фосфором, содержит подмеханизм для окисления пропана, метана и водорода. Для моделирования пламени с помощью скелетного механизма он был дополнен подмеханизмом для окисления топлива из [84].

На Рисунке 125 показана зависимость скорости пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой 400 ppm ТМФ от коэффициента избытка топлива в горючей смеси при давлении 1 бар при $T_0 = 308$ К. Эффективность ингибиования добавки ТМФ в пламени $\text{H}_2/\text{воздух}$ слишком низкая; поэтому для проверки механизма были выбраны пламена с коэффициентом разбавления $D = 0.1, 0.09$ и 0.077 . Выбор разбавленного пламени связан с экспериментальными аспектами и более высокой эффективностью ингибиования более разбавленных пламен [285]. В этом случае более высокая чувствительность скорости пламени к концентрации добавок позволяет достичь наилучшего уточнения механизма. Оба использованных механизма обеспечивают хорошее согласие с экспериментальными данными [285] для пламени с $D = 0.1$ и 0.09 .

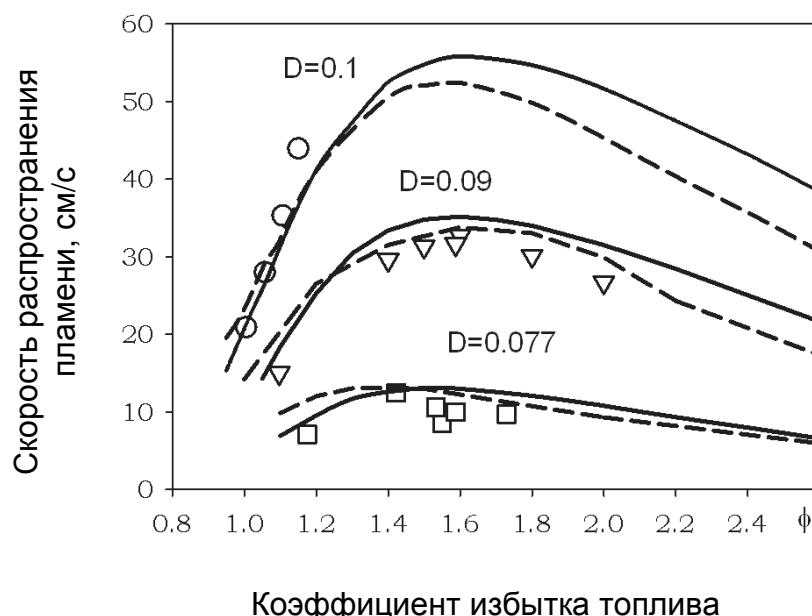


Рисунок 125. Зависимость скорости распространения пламен смесей $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{TMF}$ (400 ppm, $T_0=308$ K, 1 atm) для смесей с различной степенью разбавления (D) от коэффициента избытка топлива (ϕ); символы - эксперимент, пунктирная линия – численный расчет по механизму [84], сплошная линия – моделирование с использованием скелетного механизма.

Скорость наиболее разбавленного пламени ($D = 0.077$) прогнозируется использованными механизмами менее точно (расхождение до 35%). Это может быть объяснено низкой скоростью пламени (10 см/с и менее) и низкой точностью измерений. Некоторые разногласия между результатами моделирования наблюдаются для богатых пламен с $D=0.1$ и 0.09 . На Рисунке 126 показана зависимость скорость распространения пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ с добавкой 600 ppm

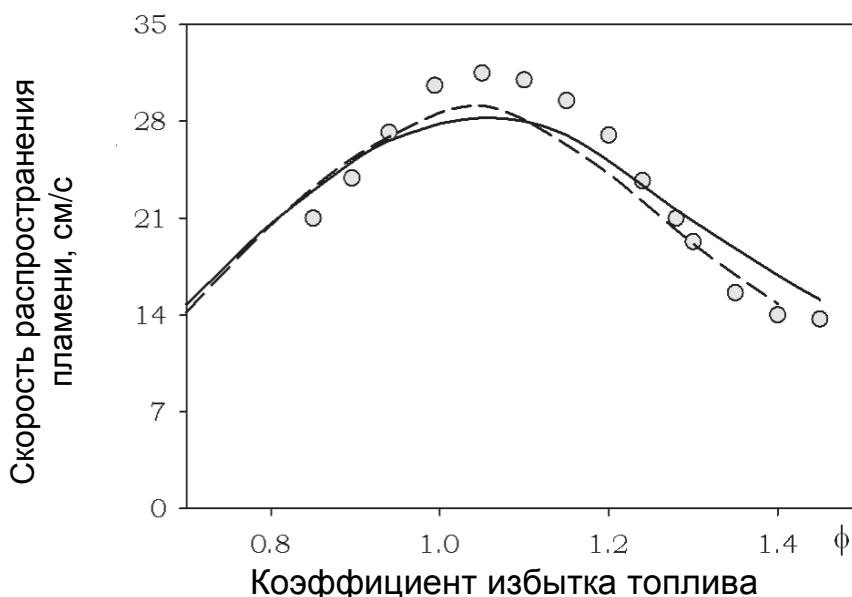


Рисунок 126. Зависимость скорости распространения пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}/\text{ТМФ}$ (600 ppm, $T_0=308$ K, 1 atm) от коэффициента избытка топлива (ϕ); символы - эксперимент, пунктирная линия – моделирование с помощью детального механизма [84], сплошная линия - моделирование с помощью скелетного механизма.

ТМФ от коэффициента избытка топлива в горючей смеси при 1 atm и $T_0=308$ K. Оба механизма предсказывают близкие значения скорости распространения пламени, которые отличаются только в области богатых смесей. Экспериментально измеренные скорости распространения пламен $\text{CH}_4/\text{воздух}/\text{ТМФ}$ [293] хорошо описываются обоими механизмами (расхождение не превышает 15%). Таким образом, скелетный механизм с удовлетворительной точностью описывает измеренные скорости распространения пламен водорода и метана с добавкой ТМФ при атмосферном давлении. Прогнозирование химической структуры пламен, особенно профилей концентраций лабильных соединений, является достаточно строгой проверкой для механизма реакции.

Разработанный скелетный механизм также был проверен путем численного расчета скорости распространения пламени для смесей синтез-газ/воздух. Ранее [294] была измерена скорость пламени для смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ (95:5) с воздухом и добавкой 300 ppm ТМР. На Рисунке 127 показана измеренная и рассчитанная скорость распространения пламен смесей синтез-газ/воздух с добавкой 300 ppm ТМФ от коэффициента избытка горючего при 1 atm. Сравнение экспериментальных результатов и расчетов с использованием скелетного и детального [84] механизмов демонстрирует хорошее согласие всех данных. Моделирование завышает скорость распространения пламени только для бедных ($\phi = 0.7$) горючих смесей на 20% (полный механизм, [84]) и 25% (скелетный механизм).

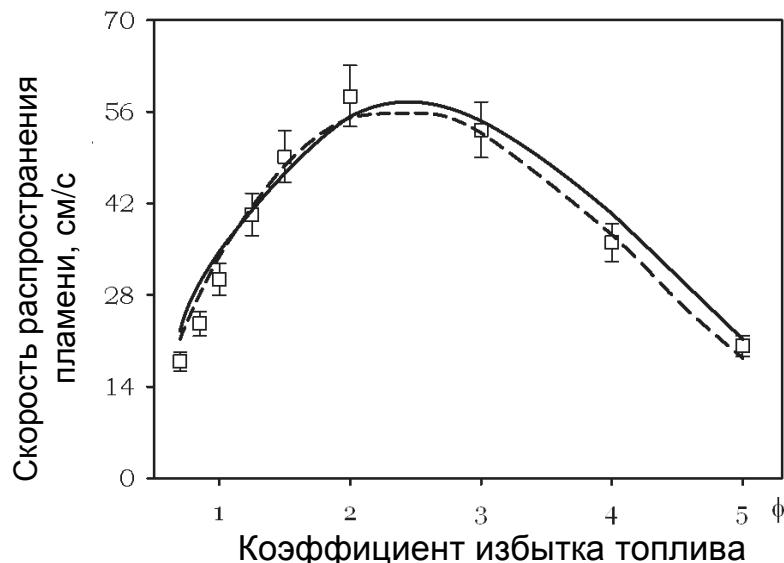


Рисунок 127. Зависимость скорости распространения пламени сингаз ($\text{CO:H}_2=95:5$)/воздух + 300 ppm ТМФ ($T_0=308$ K, 1 атм) от коэффициента избытка топлива (ϕ); символы - эксперимент, пунктирная линия – моделирование с помощью детального механизма [84], сплошная линия - моделирование с помощью скелетного механизма.

На Рисунке 128 показаны пространственные изменения концентрации H и OH-радикалов в пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ с $\phi = 1.6$, $D = 0.09$ с добавкой 400 ppm ТМФ при 1 атм. Концентрации соединений измерялись методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии в пламенах,

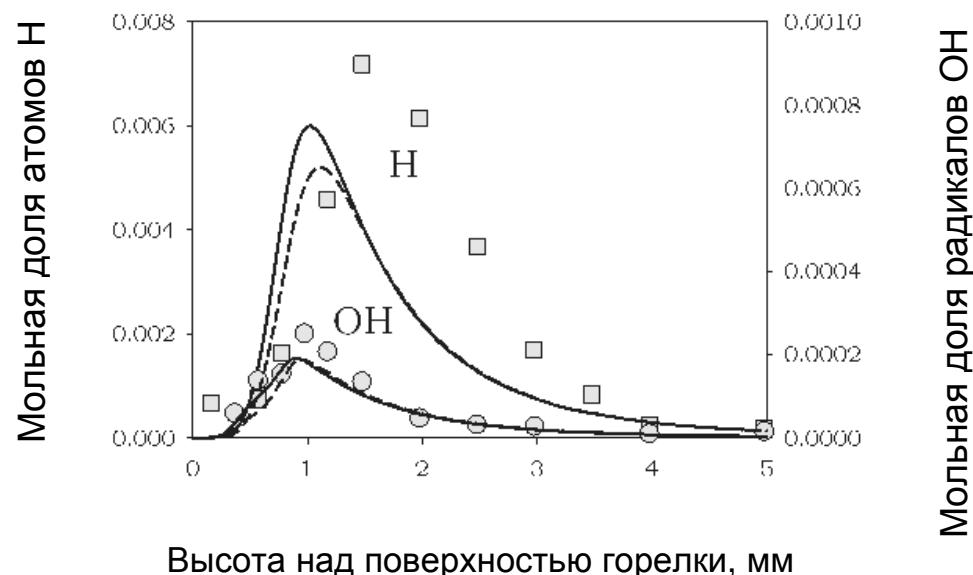


Рисунок 128. Профили концентраций H и радикала OH в адиабатическом пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2/+400$ ppm ТМФ ($\phi=1.6$, $D=0.09$, 1 атм) стабилизированном на плоской горелке; символы - эксперимент, пунктирная линия – моделирование с помощью детального механизма [84], сплошная линия - моделирование с помощью скелетного механизма.

стабилизированных на плоской горелке [285]. Профили концентраций были рассчитаны с использованием многостадийного [84] и скелетного механизмов. Рассчитанные профили концентрации веществ с использованием обоих механизмов находятся в удовлетворительном согласии, хотя немного сдвинуты относительно друг друга. Измеренный профиль концентрации OH хорошо описывается обоими механизмами. Что касается профилей концентрации атомов H, то в эксперименте его максимум заметно выше, чем предсказано при моделировании. Но поскольку ошибка при измерении активных радикалов составляет около 50%, это согласие можно считать удовлетворительным.

На Рисунке 129 показаны профили концентрации конечных продуктов сгорания ТМФ - PO и HOPO в пламени $H_2/O_2/N_2$ с добавкой 400 ppm ТМФ $\phi = 1.6$, $D = 0.09$ при 1 атм. Результаты эксперимента [285] и моделирования находятся в идеальном согласии с учетом очень низкой концентрации этих ФСС.

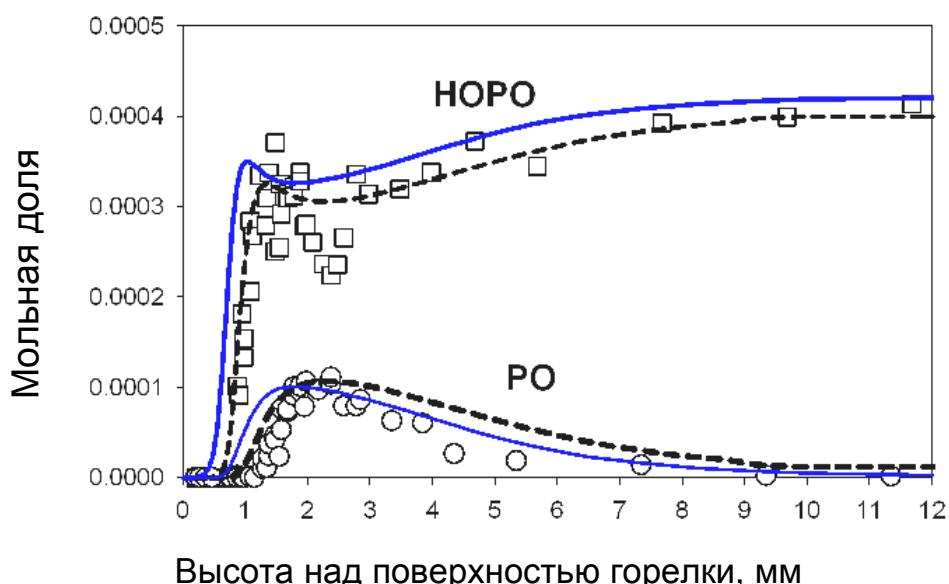


Рисунок 129. Профили концентраций конечных продуктов превращения ТМФ - PO и HOPO в адиабатическом пламени $H_2/O_2/N_2/TMF$ (400 ppm, $\phi=1.6$, $D=0.09$, 1 атм) стабилизированном на плоской горелке; символы - эксперимент, пунктирная линия – моделирование с помощью детального механизма [84], сплошная линия - моделирование с помощью скелетного механизма.

На Рисунках 130 и 131 показаны измеренные [293] и рассчитанные профили (с использованием многостадийного [84] и скелетного механизмов) концентраций H и OH в бедном($\phi= 0.8$) и богатом ($\phi=1.2$) пламенах $CH_4/O_2/Ar$ с добавкой 2200 ppm ТМФ, стабилизированных на плоской горелке при 1 атм. Оба механизма плохо предсказывают экспериментальные данные как в бедном, так и в богатом пламенах.

Чтобы выяснить, как изменяется результаты расчетов структуры пламен с добавкой ТМФ при изменении подмеханизма горения топлива, на Рисунках 130 и 131 также

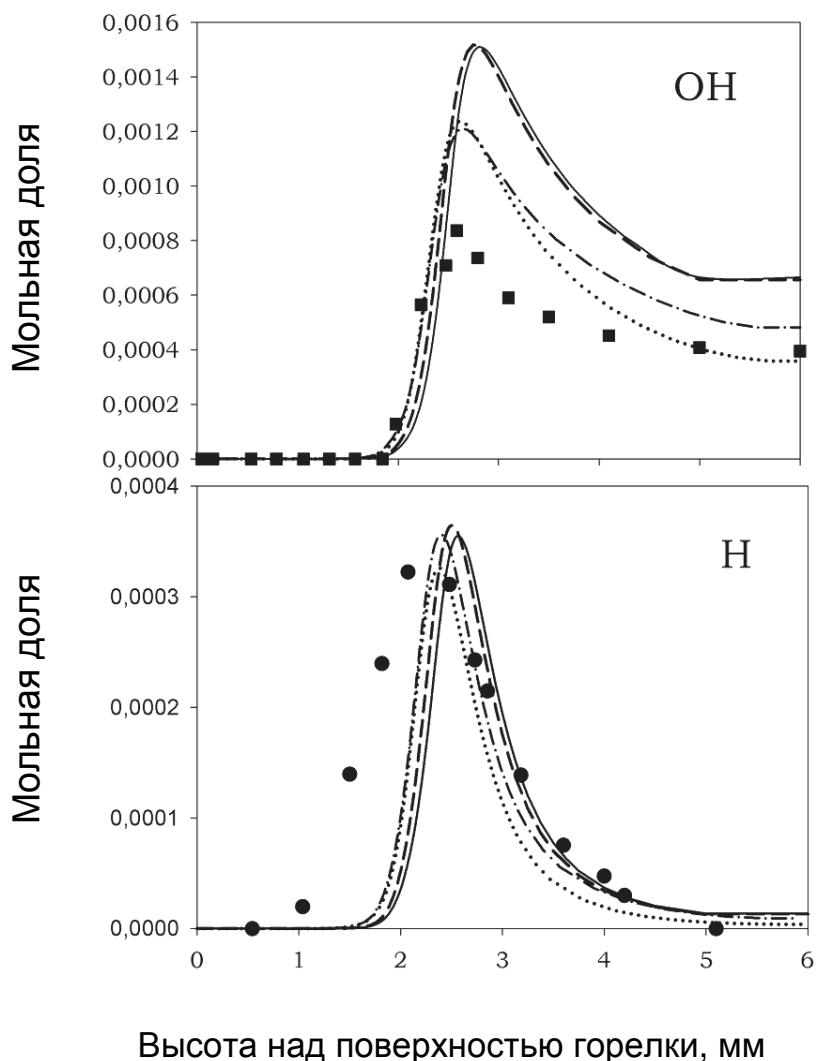


Рисунок 130. Измеренные и рассчитанные профили концентраций H и OH в бедном ($\phi=0.8$) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламени с добавкой 2200 ppm ТМФ, стабилизированном на плоской горелке; символы - эксперимент, пунктирная линия – моделирование по детальному механизму [84], сплошная линия – моделирование с механизмом горения метана [84] и со скелетным механизмом ингибиования, точечная линия – моделирование с использованием механизма GRI 3.0 и механизмом ингибиования [84], штрихпунктирная линия – моделирование с механизмом GRI 3.0 и скелетным механизмом ингибиования.

представлены профили концентрации H и OH , рассчитанные с использованием GRI Mech 3.0 [228] в качестве подмеханизма горения метана. В бедном пламени все комбинации механизмов удовлетворительно предсказывают максимальную концентрацию атома H .

Что касается радикала OH , то его профиль концентрации завышается всеми механизмами, и лишь механизм GRI Mech 3.0 дает лучшее согласие (как для многостадийного, так и для скелетного механизмов) с экспериментальными результатами. В богатом пламени (Рисунок 131) все механизмы показывают не очень хорошее согласие с экспериментальными

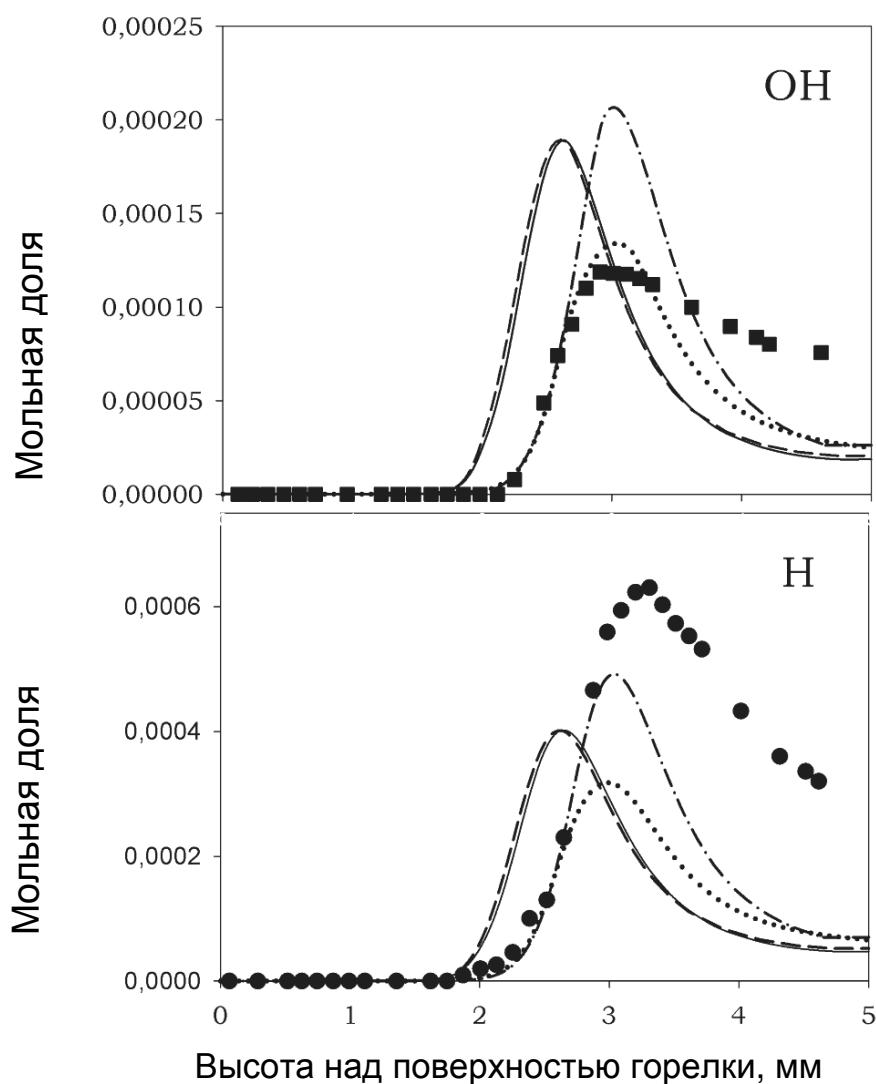


Рисунок 131. Измеренные и рассчитанные профили концентраций Н и ОН в богатом ($\phi=1.2$) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламени с добавкой 2200 ppm ТМФ, стабилизированном на плоской горелке при 1 атм; символы - эксперимент [293], пунктирная линия – моделирование по полному механизму [84], сплошная линия – моделирование с использованием подмеханизма окисления метана [84] и скелетным механизмом ингибиования, точечная линия – моделирование с механизмом GRI 3.0 и механизмом ингибиования [84], штрихпунктирная линия – моделирование с механизмом GRI 3.0 и скелетным механизмом ингибиования.

данными, даже учитывая значительную погрешность измерения концентрации Н и ОН ($\pm 60\%$). Следует отметить, что в богатом пламени рассчитанные профили концентрации Н и ОН, полученные с использованием разных подмеханизмов для горения топлива, смещаются относительно друг друга примерно на 0.3 мм, несмотря на то, что в качестве входных данных используют один и тот же профиль температуры и массовый расход горючей смеси.

На Рисунке 132 показаны измеренные [293] и рассчитанные с использованием многостадийного [84] и скелетного механизмов профили концентрации ФСС в бедных ($\phi = 0.8$) и богатых ($\phi = 1.2$) пламенах $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ с добавкой 2200 ppm ТМФ, и стабилизированных на плоской горелке при давлении $P=1$ атм. Полный детальный и скелетный механизмы удовлетворительно описывают профили концентраций только для основных ФСС в пламени смесей конкретного стехиометрического состава: HOPO_2 - в бедном пламени и HOPO - в богатом.

Таким образом, на основании выше представленных результатов можно сделать следующее заключение: Путем сокращения исходного многостадийного механизма [84] разработан скелетный механизм ингибиования пламени добавкой ТМФ, состоящий из 22 необратимых элементарных

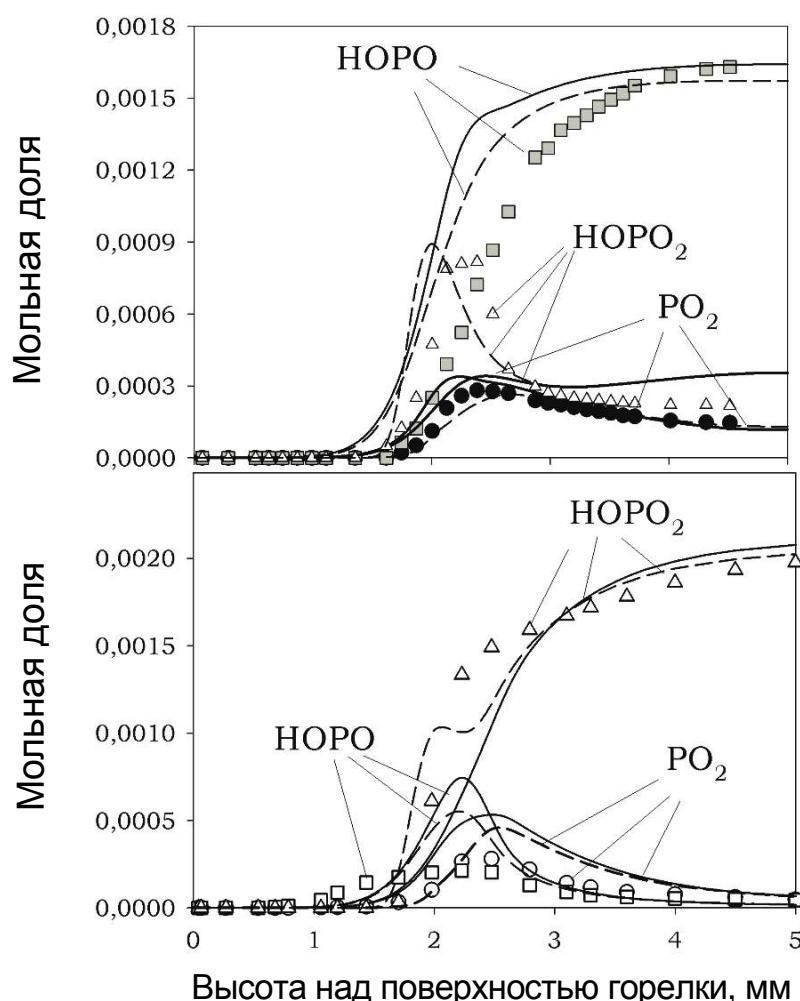


Рисунок 132. Измеренные и рассчитанные профили концентраций фосфорсодержащих соединений в богатом ($\phi=1.2$, вверху) и бедном ($\phi=0.8$, внизу) $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламени с добавкой 2200 ppm ТМФ, стабилизированном на плоской горелке при 1 атм; символы - эксперимент [293], пунктирная линия – моделирование по полному механизму [84], сплошная линия – моделирование с использованием скелетного механизма ингибиования.

реакций. Разработанный механизм удовлетворительно прогнозирует скорость и структуру пламени водорода и метана с добавкой ТМФ при атмосферном давлении. Удовлетворительное согласие между результатами моделирования с использованием обоих механизмов и данными экспериментов подтверждает, что большинство ключевых реакций включены в скелетный механизм и что все эти реакции удовлетворительно предсказывают процесс ингибиования пламен при введении в них добавки ТМФ. Попытки дальнейшего сокращения скелетного механизма (Таблица 26) без изменения констант скорости, рекомендованных в исходном механизме, привели к заметной рассогласованности данных по скорости и структуре пламени. Следует отметить, что согласие между экспериментом и моделированием для ингибированных пламен определяется не только механизмом ингибиования, но и механизмом горения топлива. Замена механизма горения топлива другим протестированным механизмом может либо улучшить согласие, либо ухудшить его. Даже для такого хорошо изученного топлива, как водород, использование различных механизмов окисления H_2 в сочетании с одним и тем же механизмом ингибиования могут предсказывать противоположный эффект добавки ингибитора на скорость ламинарного предварительно перемешанного пламени [297].

ГЛАВА 4

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ДИФФУЗИОННЫЕ ПЛАМЕНА

4.1. Растворенные пламена

4.1.1. Структура диффузионного пламени на противотоках смесей CH_4/N_2 и O_2/N_2 с добавкой ТМФ, стабилизированного на противоточной горелке

В данном разделе приведены результаты исследований структуры диффузионного пламени на встречных потоках смесей 20 об.% CH_4 +80 об.% N_2 и окислителя 40 об.% O_2 +60 об.% N_2 , а также пламен с добавкой 0.2% ТМФ в поток окислителя. Химическая структура указанных выше пламен изучена методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС). Приведенные в этом параграфе результаты опубликованы в работах [298, 299] и проводились совместно с Князьковым Д.А. [219] и Якимовым С.А. Так как для изучения структуры пламени на противотоках ранее метод зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС) не применялся, далее будет детально рассмотрен этот метод с точки зрения его применимости и обоснования для изучения химической структуры этого типа пламен. В следующем разделе обсуждаются результаты измерений структуры пламен CH_4/N_2 - O_2/N_2 (без добавки и с добавкой ТМФ) методом зондовой МПМС, а также с помощью метода численного моделирования, включая профили концентрации H , OH и основных фосфорсодержащих продуктов окисления ТМФ.

4.1.1.1. Обоснование применимости метода зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для измерения структуры пламени на противотоках

Зондовая молекулярно-пучковая масс-спектрометрия позволяет исследовать изучать состав и химическую структуру (пространственное распределение концентрации соединений) различных пламени, в чем заключается основное преимущество этого метода по сравнению с микрозондовой масс-спектрометрией. Использование для изучения структуры пламени зондовых методов всегда связано с оценкой возмущений, которые вносятся в пламя пробоотборниками (см. п. 2.11). Ранее было показано, что эти возмущения зависят от типа пробоотборника. Например, микрозонд вносит меньшие возмущения, чем «звуковой» зонд.

Поэтому особое значение при исследовании химической структуры пламён на противотоках имеют возмущения пламени «звуковыми» пробоотборниками, так как такие пламена имеют сложную структуру, в этих системах отсутствует возможность без сильных искажений линий течения газов расположить ось «звукового» зонда вдоль потока. «Звуковой» зонд сильно возмущает пламя, особенно если его разместить таким образом, чтобы его отверстие находилось вблизи оси горелки (см. Рисунок 133 (а)), но при похожем размещении микрозонда искажения структуры пламени практически отсутствуют. Если кончик «звукового» зонда размещен на периферии пламени на расстоянии $r = 3.3$ мм от оси горелки (Рисунок 133 (б)), то искажения газового потока значительно уменьшаются. В наших экспериментах расстояние 3.3 мм соответствует внутреннему радиусу сопел горелки.

В программе OPPDIF используется система уравнений, в которой задано, что все параметры моделируемого пламени зависят только от аксиальной координаты. Поскольку ранее экспериментально это предположение не проверялось, то для его проверки были проведены измерения профилей концентрации соединений в метано-кислородном пламени на противотоках с помощью «звукового» зонда. Измерения профилей концентрации веществ проводилось вдоль линий, параллельных оси горелки и находящихся на расстояниях 0 и 3.3 мм от этой оси. Также аналогичным образом с помощью микротермопары измерялись профили температуры. Также было проведено численное моделирование структуры пламени и выполнено сравнение полученных данных с результатами измерений.

На Рисунке 134 приведено измеренное распределение температуры в пламени на различных расстояниях от оси горелки, а также рассчитанные профили температуры (по оси горелки) для двух вариантов граничных условий распределения скорости потоков на срезе сопел горелки. Как можно видеть из приведенных на Рисунке 134 графиков, изменение граничных условий не приводит к существенной разнице для рассчитанных профилей температуры. Максимальная температура, как в расчетах, так и в экспериментах имеет одно и то же значение. Ширина (на половине высоты) измеренных на расстояниях до оси горелки $r=0-3.3$ мм профилей температуры не зависит от r и в пределах ошибки измерений совпадает с данными расчетов. Эти результаты показывают, что профили температуры вдоль оси горелки при $r < d/2$ (d – диаметр сопел горелки) совпадают с профилем температуры на оси горелки. Однако при $r > d/2$ экспериментальные профили температуры оказались "уширенными" по сравнению с профилями при $r < d/2$.

Таким образом, приведенные на Рисунке 134 результаты свидетельствуют об квазиодномерности тепловой структуры пламени в диапазоне значений расстояния от оси горелки меньшем радиуса сопел горелки. Согласие результатов измерений и моделирования говорит о том, что граничные условия для моделирования выбраны корректно.

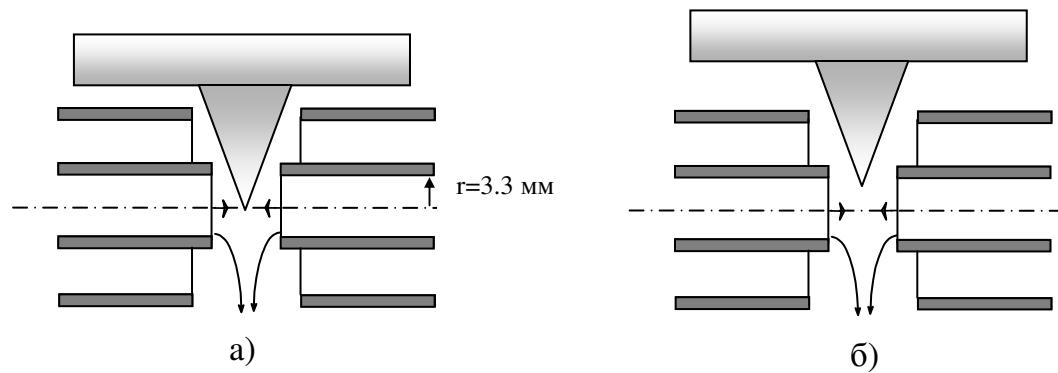


Рисунок 133. Варианты расположения зонда при отборе пробы из пламени на противотоках, (а) - по оси горелки, (б) – на периферии.

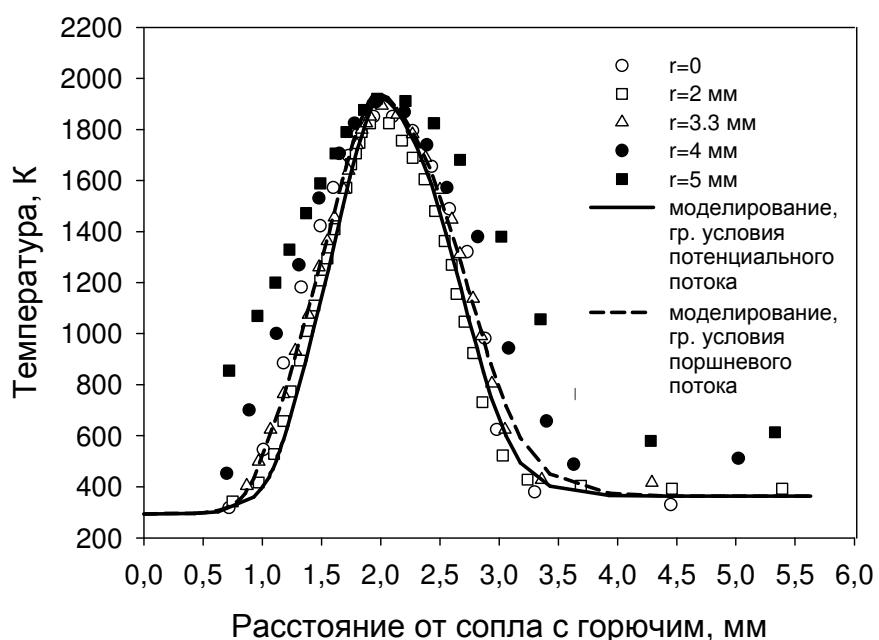


Рисунок 134. Распределение температуры в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ по оси горелки и на различных расстояниях от нее. Символы – эксперимент, линии – расчет (сплошная линия – граничные условия потенциального потока, штрихпунктирная линия – граничные условия «поршневого» потока).

Профили концентраций стабильных веществ (CH_4 , O_2 , CO_2) в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ были измерены с помощью микрозонда при $r=0, 1, 2$ и 3.3 mm . Как можно видеть на Рисунке 135, профили концентраций CH_4 , O_2 , CO_2 , измеренные на оси горелки и на периферии пламени в пределах ошибки эксперимента согласуются между собой. Это говорит о том, что для стабильных соединений химическая структура пламени на противотоках также является квазиодномерной и концентрация этих веществ не зависит от r при $r=0 \div d/2$. Этот вывод также согласуется с полученными для тепловой структуре пламени данными. Таким образом, в эксперименте было подтверждено предположение о квазиодномерности структуры

пламени на противотоках, лежащее в основе системы уравнений программы OPPDIF. Этот результат также позволяет обосновать размещение «звукового» зонда перпендикулярно оси горелки, на расстоянии от оси, равном $d/2$, для измерения химической структуры пламен на противотоках. При такой конфигурации системы возмущения, вносимые в пламя «звуковым» зондом, являются минимальными.

На Рисунке 135 представлены измеренные с помощью «звукового» зонда и рассчитанные с помощью программы OPPDIF профили концентраций стабильных веществ (CH_4 , O_2 , CO_2). Как можно видеть из этого рисунка, измеренные с помощью микрозонда и звукового зонда профили концентрации стабильных веществ находятся в хорошем согласии друг с другом. Поэтому можно заключить, что вносимые «звуковым» зондом возмущения при пробоотборе по периферии пламени не превышают возмущений в случае отбора пробы с помощью микрозонда. Также полученные данные являются обоснованием применения метода зондовой МПМС для измерения химической структуры пламен на противотоках.

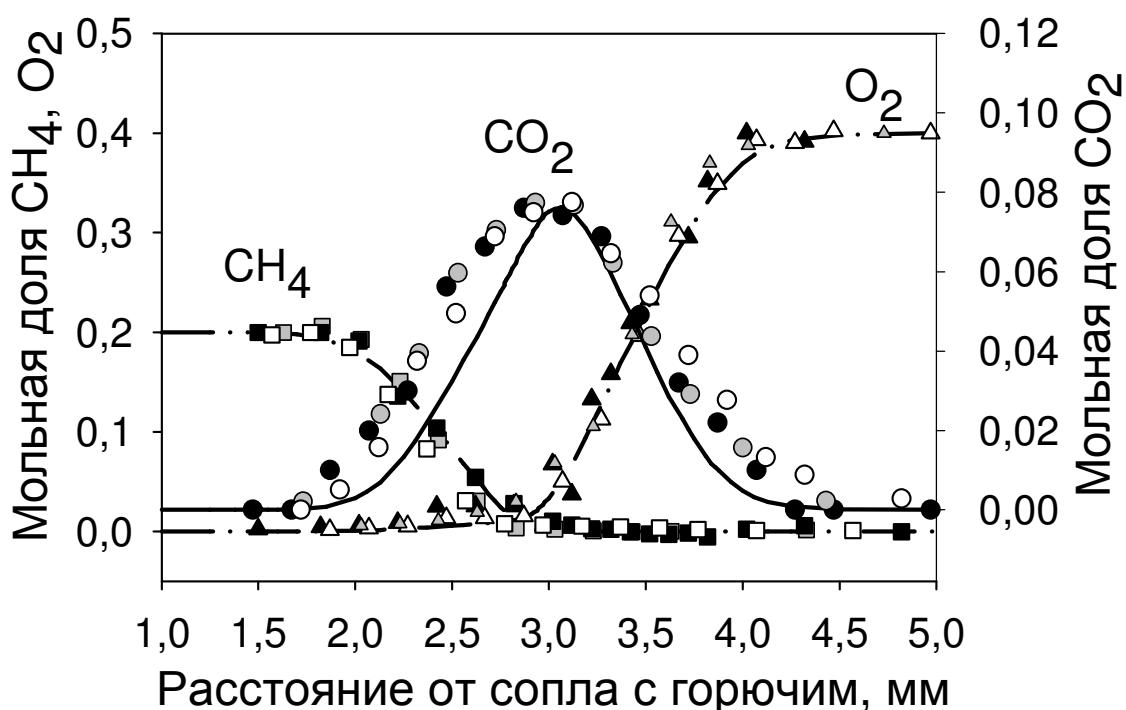


Рисунок 135. Распределение концентраций CH_4 , O_2 и CO_2 в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$. Светлые символы – измерения при отборе пробы на $r = 3,3$ мм с помощью МПМС, темные и серые символы – измерения с обоюдным пробоотбором пробы микрозондом по оси горелки и $r = 3,3$ мм. Линии – моделирование с граничными условиями для поршневого потока.

4.1.1.2. Измерение концентраций атомов Н, радикалов OH и основных фосфорсодержащих продуктов окисления ТМФ в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$

На Рисунке 136 показаны рассчитанные и измеренные профили концентраций CH_4 и O_2 и H_2O в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ без добавки и с добавкой 0.2% ТМФ. Линейная скорость потока смеси CH_4/N_2 на срезе сопла составляла 57 см/с ($T_0=293\text{K}$), а $\text{O}_2/\text{N}_2 = 70$ ($T_0=363\text{K}$). Моделирование проводилось для двух типов граничных условий для распределения скоростей на срезе сопел горелки. Расчеты по двум типам граничных условий показали, что профили концентраций для этих двух случаев практически не отличаются друг от друга, поэтому далее на рисунках приведены рассчитанные профили в случае поршневого потока. Для расчетов структуры пламен на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ использовался механизм, состоящий из подмеханизма превращения ФОС в пламенах [84, 89] и подмеханизма окисления углеводородов GRI 3.0 [228]. Как можно видеть на Рисунке 136, при введении добавки 0.2% ТМФ профили концентрации CH_4 , O_2 и H_2O с точностью до ошибки эксперимента (~15%) совпадают с профилями концентрации этих соединений в пламени без добавки, т.е. добавка практически не повлияла на характер распределения концентраций исходных реагентов и H_2O .

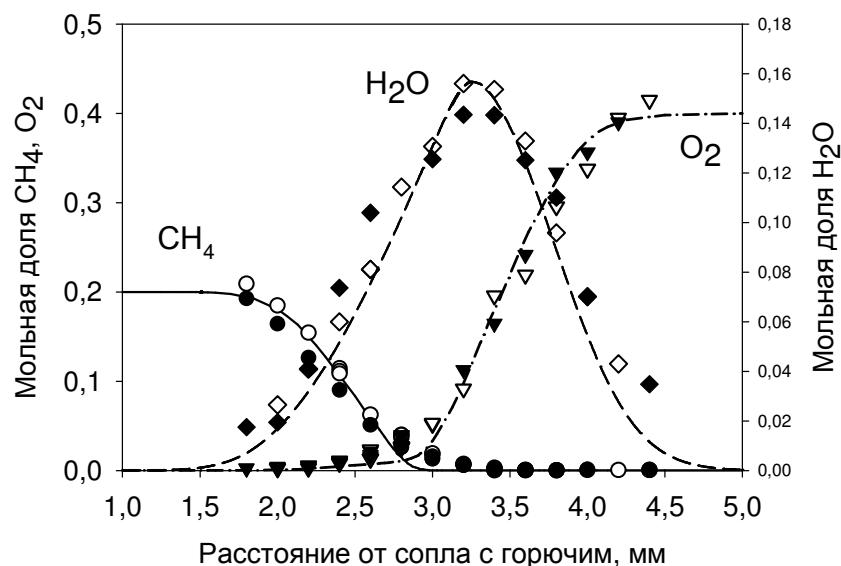


Рисунок 136. Распределение концентраций CH_4 , O_2 и H_2O в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$. Светлые символы – без добавки, темные символы – с добавкой 0.2% ТМФ в поток окислителя. Линии – моделирование с граничными условиями для поршневого потока.

На Рисунке 137 показаны рассчитанные и измеренные профили концентраций Н и OH в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ без добавки и с добавкой 0.2% ТМФ. Как видно из

приведенных на Рисунке 137 профилей, добавка 0.2% ТМФ уменьшает максимальную концентрацию и ширину профилей концентрации Н и OH. Это находится в соответствии с результатами измерений концентрации OH, проведенных методом ЛИФ в работах [123, 125], в которых было показано, что добавка ТМФ или ДММФ в пламя на противотоках матан-воздух уменьшает максимальную концентрацию и ширину профиля концентрации OH. В наших экспериментах при введении добавки 0.2% ТМФ в поток окислителя максимальная концентрация Н и OH уменьшается на ~38 % и 45 % соответственно. В расчетах эффект снижения максимальной концентрации Н очень близок к наблюдаемому в эксперименте.

Однако для OH в пламени с добавкой моделирование дает меньшее уменьшение его максимальной концентрации, чем в эксперименте, составляющее только около 10%. Такое расхождение может быть связано с несовершенством химико-кинетической модели окисления ТМФ.

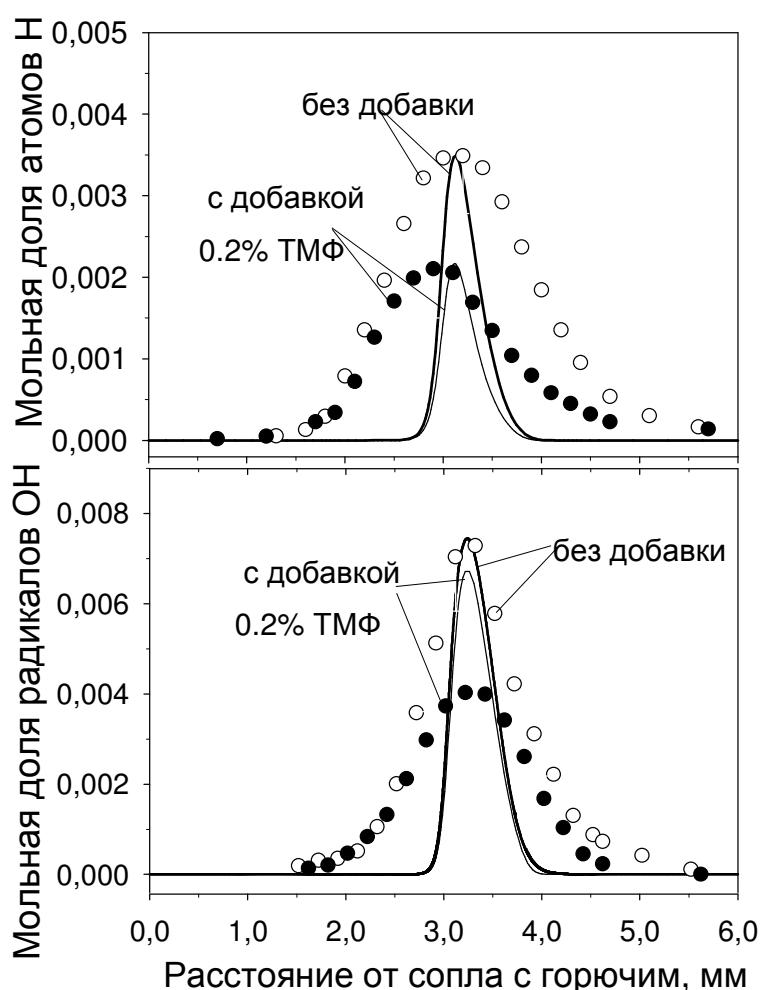


Рисунок 137. Зависимость концентрации атомов Н и радикалов OH в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ без добавки и с добавкой 0.2% ТМФ. Символы – измерения с помощью метода МПМС при $r=3.3$ мм, линии – моделирование.

Аналогичное рассогласование результатов расчета и эксперимента для концентрации OH также наблюдалось и в работе Макдональда и соавторов [123]. Однако нужно заметить, что в этой работе использовалась более ранняя модель превращения ФОС [86]. В этой работе [123] было установлено, что в эксперименте добавка ДММФ в метано-воздушное пламя на противотоках сильнее уменьшает максимальную концентрацию OH чем в расчетах. Авторы связывают это с несовершенством примененного для моделирования механизма [86], сопоставляя указанные выше выводы с полученными в настоящей работе, можно резюмировать, что более новая модель превращения ФОС в пламени, предложенная Вестбруком, также недостаточно точно описывает полученный в эксперименте профиль концентрации OH в пламени на противотоках с добавкой ТМФ.

Нужно заметить, что ширина (на полувысоте) профилей концентрации H и OH в наших экспериментах и в расчетах отличается в 3.8 и 2.5 раза для H и OH соответственно. В то же время в работах [123, 125] наблюдалось хорошее согласие между измеренными методом ЛИФ и рассчитанными профилями концентрации OH. Вероятно, в нашем случае уширение профилей может быть связано с зондовыми возмущениями полей концентраций H и OH, так как в работах [123, 125] измерения проводились методом ЛИФ, который является не возмущающим.

Относительное уширение профиля концентрации H, выраженное как отношение ширины (на полувысоте) измеренного профиля к его ширине в расчетах, примерно в 1.5 раза больше относительного уширения для OH. Отсюда можно сделать вывод, что масштаб возмущений структуры пламени пробоотборником зависит от свойств измеряемых соединений, например от их диффузии. Используя базы данных CHEMKIN по транспортным свойствам веществ, были вычислены коэффициенты диффузии для H и OH при максимальной температуре в пламени, составляющие $33.4 \text{ см}^2/\text{с}$ и $8.16 \text{ см}^2/\text{с}$ для H и OH соответственно. Эти значения коэффициентов диффузии показывают, что эффект уширения профиля концентрации вещества коррелирует с его коэффициентом диффузии. В поддержку этого предположения говорит тот факт, что уширение профиля концентрации CO₂ в эксперименте по сравнению с расчетом не наблюдается (см. Рисунок 135), так как коэффициент диффузии CO₂ составляет всего $4.2 \text{ см}^2/\text{с}$, что примерно в 2 раза меньше, чем для OH.

Ранее обсуждалось, что для оценки эффективности действия ингибиторов одним из параметров является изменение интегральной концентрации OH по зоне пламени (см. п. 1.3). Также эффективность добавки ингибитора может быть оценена и по изменению интегральной концентрации H в пламени. В эксперименте величина уменьшения концентрации H при добавлении 0.2% ТМФ в пламя CH₄/N₂-O₂/N₂ составляет 42%, а в расчете - 41%. Это показывает достаточно хорошее согласие результатов измерения и моделирования по величине

предложенного параметра, даже несмотря на то, что по ширине экспериментальные и рассчитанные профили концентрации Н заметно отличаются.

На Рисунке 138 приведены измеренные и рассчитанные профили концентраций РО, РО₂, НОРО, НОРО₂, являющихся основными фосфорсодержащими продуктами окисления ТМФ в пламени, а на Рисунке 139 - профиль концентрации ТМФ. На этих рисунках толстыми линиями показаны результаты расчета в случае поршневого потока, а тонкими – в случае потенциального течения. Как можно видеть на этих рисунках, разница между результатами расчетов для двух различных типов граничных условий для потоков исходных газов не очень значительна и не превышает экспериментальной ошибки.

В целом можно видеть, что наблюдается хорошее согласие между результатами измерений и расчетов профилей концентраций фосфорсодержащих соединений, являющихся основными продуктами окисления ТМФ. Нужно отметить, что в отличие от профилей концентраций Н и ОН, измерения и расчеты хорошо согласуются по ширине профилей концентраций фосфорсодержащих веществ. Для приведенных на Рисунках 138 и 139 веществ коэффициенты диффузии близки между собой, однако они значительно ниже, чем у СО₂.

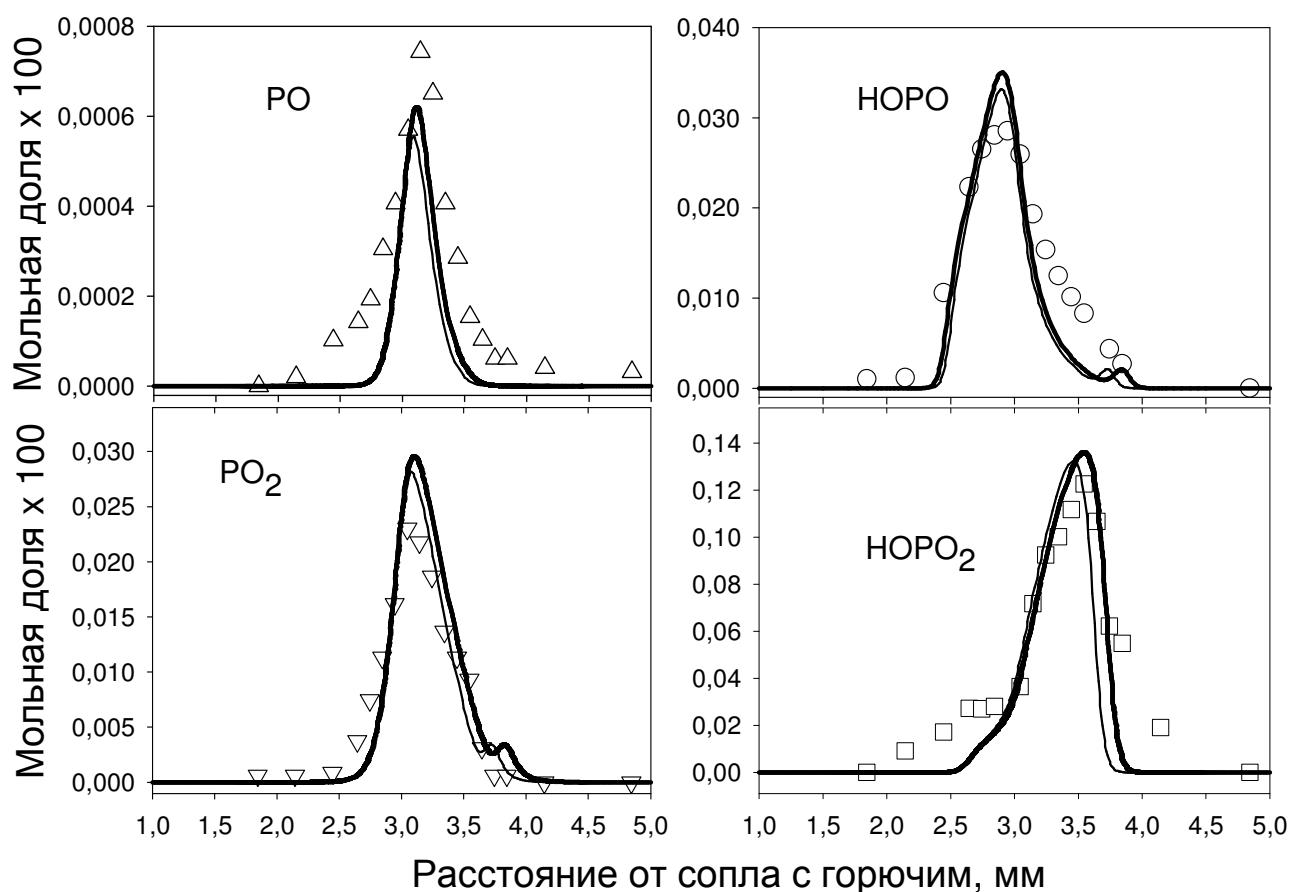


Рисунок 138. Распределение концентрации РО, РО₂, НОРО, НОРО₂ в диффузионном пламени на противотоках CH₄/N₂-O₂/N₂ с добавкой 0.22% ТМФ; символы – эксперимент, толстые линии - результаты расчета в случае поршневого потока, тонкие – для потенциального течения.

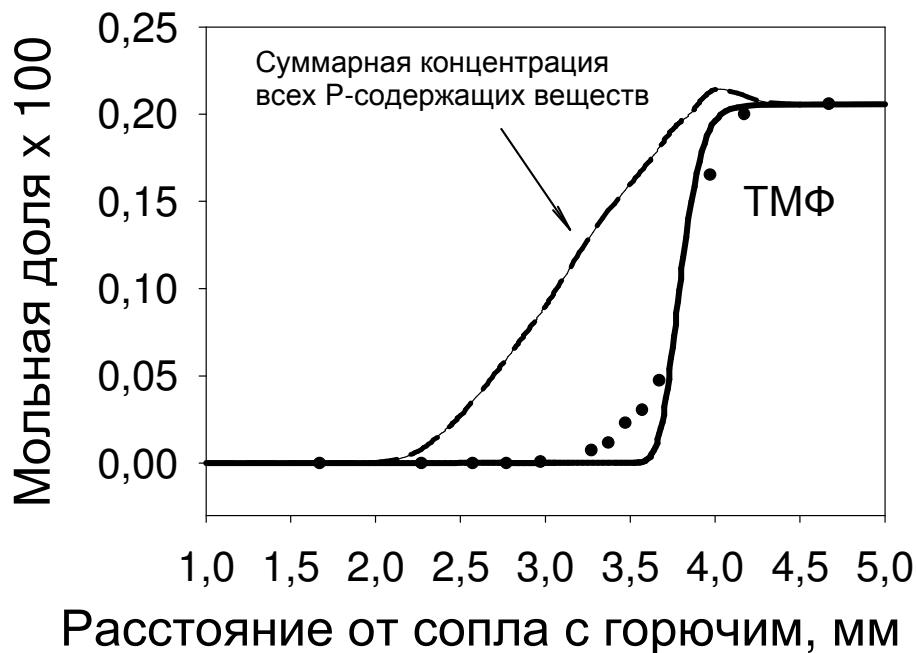


Рисунок 139. Распределение концентрации ТМФ в диффузионном пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2-\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой 0.2 % ТМФ и рассчитанный профиль суммарной концентрации всех фосфорсодержащих веществ; символы – эксперимент, линии – расчет.

Поэтому отсутствие расхождения по ширине для измеренных профилей концентраций этих фосфорсодержащих соединений и рассчитанных может быть объяснено в рамках предположения о зависимости величины эффекта зондовых возмущений полей концентраций веществ от их коэффициента диффузии.

Профили концентрации OH и температуры имеют максимум на расстоянии 3.1 мм от сопла с горючим, что позволяет условно выделить две зоны в пламени (в зазоре между соплами горелки). В первой зоне на расстоянии >3.1 мм от сопла с горючим имеется недостаток топлива, а во второй зоне на расстоянии <3.1 мм наоборот его избыток. Профили концентрации PO и PO_2 имеют в пламени максимум на расстоянии около 3.1 мм от сопла с горючим, что совпадает с положением максимума температуры. Профили концентрации HOPO и HOPO_2 имеют максимумы на расстоянии ≈ 2.8 мм и ≈ 3.6 мм соответственно, т.е. в двух различных зонах, в которых есть избыток и недостаток топлива (Рисунок 138). При этом максимальная концентрация HOPO_2 примерно в 5 раз выше максимальной концентрации HOPO , что связано с тем, что транспорт добавки ТМФ в пламя производился потоком окислителя (смеси O_2+N_2).

Очевидно, что в рассматриваемой системе с противотоком горючего и окислителя, массовый поток вдоль осевой координаты не сохраняется, так как часть вещества уносится из зоны реакций в радиальном направлении. На Рисунке 139 показано распределение суммарной концентрации всех фосфорсодержащих соединений. На основе этих данных

можно в любой точке пламени определить долю того или иного фосфорсодержащего вещества от их общей концентрации. В точке с максимальной концентрацией НОРО его доля составляет около 50% от всех фосфорсодержащих соединений, а в точке с максимальной концентрацией НОРО₂ его доля составляет 90%.

Таким образом, описанные выше результаты позволяют сделать заключение, что в пламени на противотоках CH₄/N₂-O₂/N₂ добавка 0.2% ТМФ влияет на распределение концентраций Н и ОН аналогично тому, как это происходит в предварительно перемешанных бедных и богатых пламенах метана. А именно:

1. Добавка ТМФ в пламя со стороны окислителя уменьшает максимальные концентрации радикалов Н и ОН в зоне горения.
2. Основные фосфорсодержащие продукты окисления ТМФ образуются в высокотемпературной зоне пламени.
3. Основным фосфорсодержащим компонентом в зоне пламени с избытком окислителя является НОРО₂, а в зоне с избытком топлива – НОРО.

Необходимо также отметить, что химико-кинетический механизм для превращения триметилфосфата (ТМФ) [84, 89] в пламени в целом удовлетворительно описывает химическую и тепловую структуру пламени на противотоках CH₄/N₂-O₂/N₂, в частности распределение концентрации радикала Н и основных фосфорсодержащих веществ.

4.1.2. Изучение условий погасания диффузионного пламени на противотоках CH₄/N₂-O₂/N₂ с добавками ФОС в поток окислителя

В этом параграфе представлены результаты экспериментальных исследований условий гашения диффузионного пламени на противотоках CH₄/N₂-O₂/N₂ (0.2/0.8-0.4/0.6) при введении добавок фосфорорганических ингибиторов в поток окислителя (в смесь O₂+N₂), а также результаты численного моделирования условий погасания за счет эффекта растяжения для пламен без добавки и с добавкой ТМФ. Эти работы проводились совместно с Князьковым Д.А. [219].

На Рисунке 140 показаны результаты экспериментов по измерению эффективности гашения пламени на противотоках CH₄/N₂-O₂/N₂ добавками паров различных ФОС в виде зависимости нормированного градиента скорости при гашении пламени a_q/a_{q0} от концентрации добавки ингибитора. Также на этом рисунке приведены результаты измерений для CF₃Br, а также литературные данные для пентакарбонила железа (Fe(CO)₅) [20].

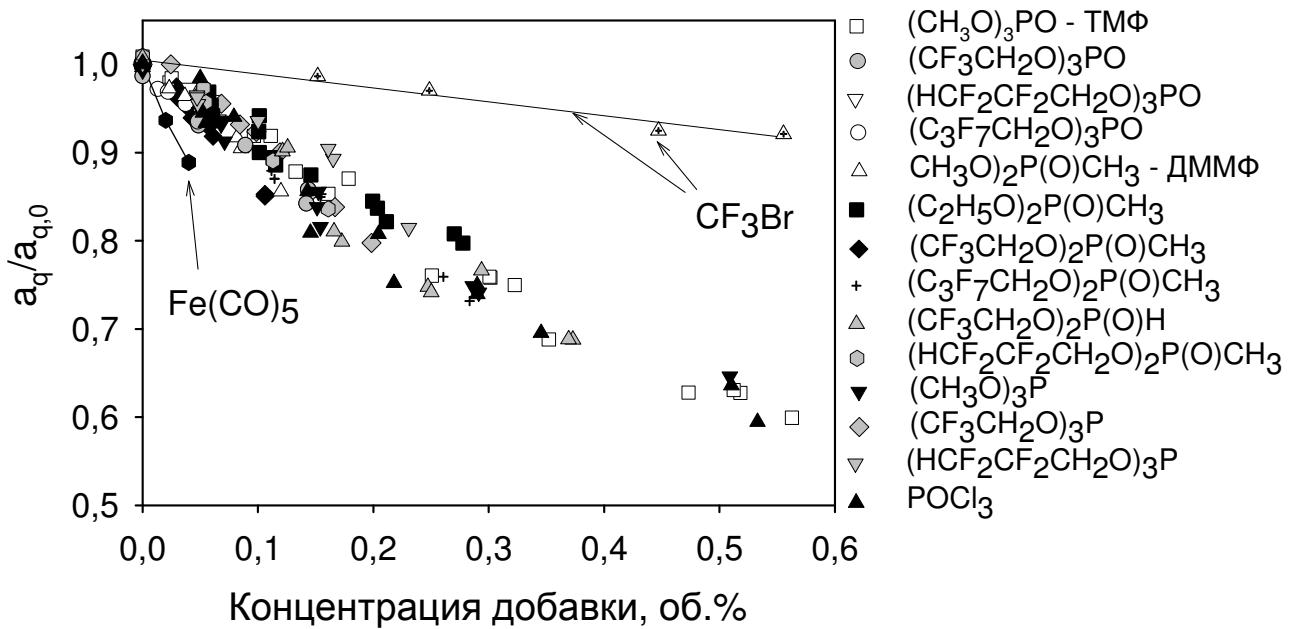


Рисунок 140. Экспериментальные зависимости нормированного градиента скорости при погасании пламени $a_q/a_{q,0}$ от концентрации добавки ингибиторов.

Исследованные в настоящей работе фосфорсодержащие соединения можно отнести к четырем гомологическим группам: фосфаты $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_3$, фосфонаты $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$ и $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, фосфиты $\text{P}(\text{OR})_3$ и галогениды фосфора. В качестве последнего был исследован трихлороксид фосфора(V) (POCl_3). В этих формулах R обозначает углеводородный радикал, имеющий от 1 до 4 атомов С, в котором атом Н может быть частично замещен на атом F.

Всего было исследовано 14 фосфорсодержащих соединений, из которых ранее только для ТМФ и ДММФ был изучен их эффект на условия гашения диффузионных пламен [43, 45, 49], а также изучено влияние добавок паров ТМФ, ДММФ и POCl_3 на скорость горения предварительно перемешанных смесей [22, 63, 300]. В настоящей работе была экспериментально измерена зависимость градиента скорости в диффузионном противоточном пламени при его гашении от концентрации добавки ФОС в диапазоне до 0.2÷0.6% об. Поскольку химический ингибирующий эффект добавок проявляется при сравнительно небольших их концентрациях, то указанный выше диапазон концентраций вполне достаточно для его наблюдения и изучения.

Интерес к измерению ингибирующего эффекта фторированных ФОС вызван тем, что эти соединения имеют более низкую температуру кипения по сравнению с аналогичными, не фторированными ФОС, а также с тем, что фторзамещенные алкильные фрагменты этих веществ могут также участвовать в реакциях обрыва цепей. Следовательно, фторированные ФОС в целом могут быть более эффективными пламегасителями, чем не фторированные. Последнее предположение основано на том, что в работах по изучению ингибирующего влияния фторированных алканов ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$, C_3F_8 и т.п., см. например [117, 301]) было

показано, что они одновременно могут проявлять как чисто физический, так и химический эффект в пламенах. Физический эффект заключается в замедлении в пламенах процессов окисления за счет большой их теплоемкости и снижении температуры в пламени. Химическое воздействие заключается в образовании в пламени фторсодержащих радикалов, в которых связи C–F являются более прочными, чем связи C–H. Такие радикалы в реакциях с H, O, OH образуют малоактивные и более стабильные интермедиаты, которые слабо участвуют в цепных процессах, что в свою очередь приводит к ингибираванию горения из-за снижения скорости цепных реакций.

Поэтому логично предположить, что ингибирующий эффект добавок фторированных ФОС может быть связан как за счет образования из исходного ФОС оксидов и оксикислот фосфора, так и за счет образующихся фторсодержащих соединений. Можно также предположить, что вышеупомянутые факторы будут давать синергетический эффект, в результате которого суммарный эффект будет более сильным, чем сумма от каждого в отдельности.

Как можно видеть из приведенных на Рисунке 140 графиков, все исследованные фосфорорганические вещества значительно уменьшают градиент скорости в диффузационном противоточном пламени при его гашении по сравнению с его значением при гашении пламени без добавки. Видно, что с увеличением концентрации добавок отношение a_q/a_{q0} монотонно уменьшается для всех исследованных веществ. Согласно приведенным на Рисунке 140 данным, для всех протестированных веществ зависимости a_q/a_{q0} от концентрации их добавки совпадают между собой в пределах точности измерений. Из этого можно заключить, что эффективность этих веществ как пламегасителей примерно одинакова. Также видно, что все изученные ФОС являются более сильными ингибиторами, чем CF_3Br , но они менее эффективны, чем $Fe(CO)_5$ в диапазоне концентраций до 0.4%. В работах [45, 49] было предложено для количественного определения эффективности пламегасителей использовать отношение изменения градиента скорости в диффузационном противоточном пламени при его гашении к концентрации добавки ингибитора. Используя предложенный подход было показано, что эффективность ФОС при концентрациях добавок <0.25% об. выше эффективности CF_3Br в ~7 раз, но меньше эффективности $Fe(CO)_5$ в ~3 раза.

Аналогичные исследования условий гашения диффузационного пламени CH_4 -воздух на противотоках показали, что эффективность ДММФ и ТМФ лишь в 4 раза выше эффективности CF_3Br [43, 45, 49], в то время как по нашим измерениям они отличаются в 7 раз. В работах [43, 45, 49] исследования проводились в пламени на противотоках метана и воздуха. Очевидно, что такая разница исходного состава потоков горючего и окислителя в

нашей работе и в исследованиях других авторов приводит в различной максимальной температуре пламен. Ранее в работах [63, 123] было показано, что эффективность фосфорсодержащих ингибиторов сильно зависит от параметров пламени, а именно с увеличением температуры пламен эффективность ингибитора уменьшается. Также было установлено, что при изменении температуры в зоне горения на 300 К, эффективность пламегасителя изменяется на 90%. В наших системах максимальная температура пламени $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ (0.2/0.8-0.4/0.6) при слабом растяжении (при $a_{q0} < 750 \text{ c}^{-1}$) составляет ~ 1860 К, тогда как в работе [123] температура метано- воздушного пламени в аналогичных условиях была выше и составляла ~ 1967 К. Таким образом, отличие максимальной температуры пламен в наших экспериментах и в литературе является основной причиной несоответствия в этих случаях значений эффективности фосфорсодержащих ингибиторов.

Как обсуждалось в разделе 1.1, эффективность фосфорсодержащих соединений при малых концентрациях их добавок определяется содержанием числа атомов фосфора в них и практически не зависит от строения их молекул. Эффективность ТМФ, H_3PO_4 и ДММФ согласно работе [49] практически одинакова, что подтверждается результатами данной работы для не фторированных ФОС (ТМФ, ДММФ, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ и POCl_3). Так как основными реакциями, ответственными за ингибирующий эффект, являются реакции конечных продуктов окисления исходного ФОС, таких как PO , PO_2 , HOPO , HOPO_2 и др., с ключевыми атомами и радикалами (H , OH , O), то эффективность ФОС практически не зависит от строения их молекул.

Важным фактом является то, что фторированные ФОС при концентрациях до 0.3%, проявляют практически такую же эффективность, как и их не фторированные аналоги. Такой вывод был сделан как на основе результатов экспериментов по определению условий погасания диффузионного пламени на противотоках, так и по данным измерений скорости распространения предварительно перемешанных пламен смесей пропан-воздух [95, 221]. В настоящей работе также была определена эффективность действия фторированных ФОС на условия гашения диффузионного гептано- воздушного пламени методом чашечной горелки [95, 221]. Аналогичные исследования пламегасящих свойств фторированных ФОС проводились и другими авторами, например в работе [302]. Как показали эти исследования, фторированные ФОС имеют практически ту же эффективность, как и их не фторированные аналоги. Это подтверждает предположение об определяющем вкладе фосфорсодержащих продуктов превращения изученных ФОС в общий ингибирующий эффект их добавок по сравнению с фторсодержащими продуктами. Так как основные фосфорсодержащие продукты окисления ФОС принимают участие в каталитических циклах рекомбинации ключевых радикалов, в которых после каждого каталитического цикла происходит

регенерация этих продуктов и они снова возвращаются в реагирующую систему, и поэтому достаточно эффективно происходит гибель основных носителей цепных реакций в такой системе. Как показывают результаты численных расчетов, скорость таких катализитических циклов довольно высока [84]. Аналогичные катализитические циклы с участием фторсодержащих продуктов превращения фторированных ФОС, вероятно, являются либо малоэффективны либо протекают с низкой скоростью.

Как можно видеть из Рисунка 140, величина a_q/a_{q0} при увеличении концентрации добавки ФОС линейно уменьшается в диапазоне концентраций от 0 до ~0.3%. При концентрациях ФОС > 0.3% величина a_q/a_{q0} также практически линейно зависит от концентрации ФОС, но с меньшим коэффициентом пропорциональности. Другими словами, при концентрации <0.3% удельная эффективность ФОС больше, чем в случае концентрации их добавок >0.3%, т.е. имеет место эффект насыщения. На Рисунке 141 приведена зависимость эффективности фосфорсодержащих ингибиторов от концентрации их добавки в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$, вычисленная на основе полученных в настоящей работе экспериментальных данных по формуле 1.3 (раздел 1.3).

Уменьшение эффективности химически активных ингибиторов с ростом концентрации их добавки выше некоторого значения также было установлено по измерению скорости пламен предварительно перемешанных смесей $\text{C}_3\text{H}_8/\text{воздух}$ с добавкой некоторых ФОС [39, 95, 200] и фторированных алканов [4]. Похожая картина наблюдалася в экспериментах по измерению с

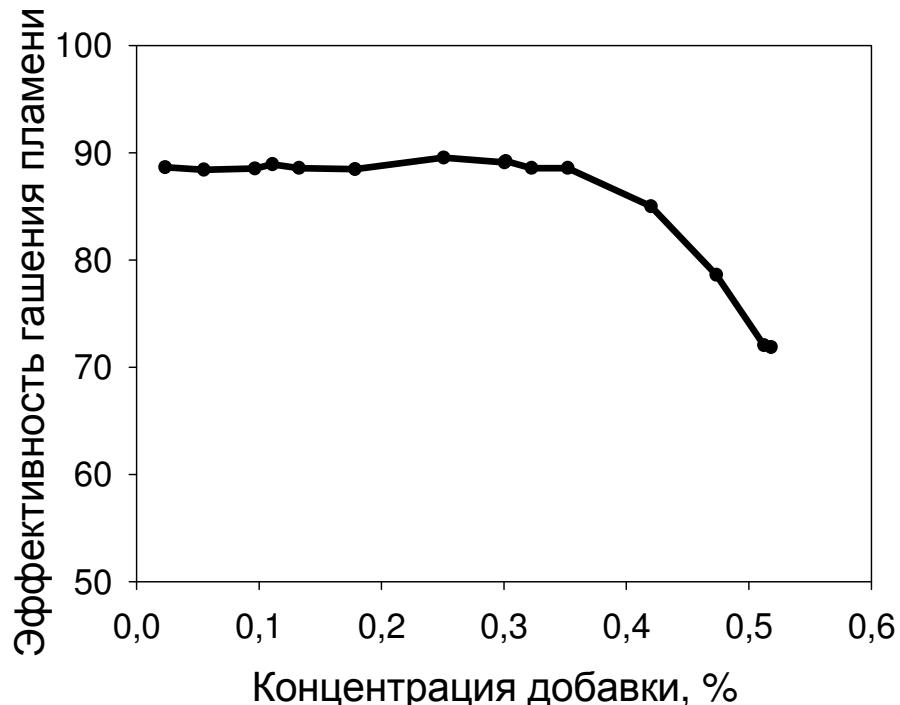


Рисунок 141. Зависимость эффективности ФОС от концентрации ее добавки, рассчитанная из экспериментальных данных по формуле 1.3 в пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$.

помощью чашечной горелки минимальной гасящей концентрации диффузионного гептано-воздушного пламени добавками различных ФОС [95]. Для добавки $\text{Fe}(\text{CO})_5$ как в предварительно перемешанных, так и в не перемешанных пламенах четко наблюдается эффект "насыщения" для зависимости его эффективности ингибиования от концентрации добавки [20]. Как было установлено, этот явление может быть связано как с увеличением теплофизического вклада этой добавки, так и с уменьшением его химического эффекта за счет приближения концентрации активных частиц в пламени от сверхравновесного к равновесному состоянию. В результате этого при небольших концентрациях $\text{Fe}(\text{CO})_5$ основное его действие связано с химическим влиянием на процессы окисления в пламени, а при дальнейшем увеличении его концентрации все больше проявляется теплофизическое влияние этой добавки.

На Рисунке 142 представлены результаты расчетов зависимости максимальной температуры пламени без добавки и с добавками 0.12 и 0.25 % ТМФ от градиента скорости, полученные с помощью механизма Вестбрука [84, 89]. На этом рисунке величина градиента скорости нормирована на его значение a_{q0} (т.е. в пламени без добавки ТМФ).

На Рисунке 143 приведены зависимости a_q/a_{q0} , полученные в экспериментах и при численном моделировании с помощью двух версий механизмов превращения ФОС - [84, 89] и [87], от

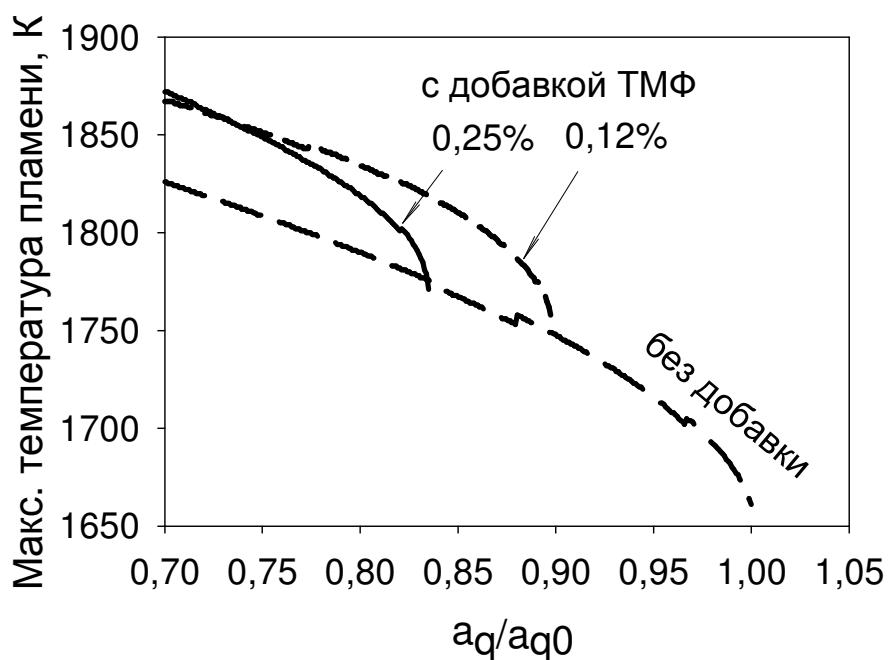


Рисунок 142. Рассчитанные зависимости максимальной температуры пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2-\text{O}_2/\text{N}_2$ (без добавки и с добавкой 0.12 и 0.25% ТМФ) от градиента скорости, нормированного на a_{q0} . Моделирование выполнялось с помощью механизма Вестбрука [84, 89].

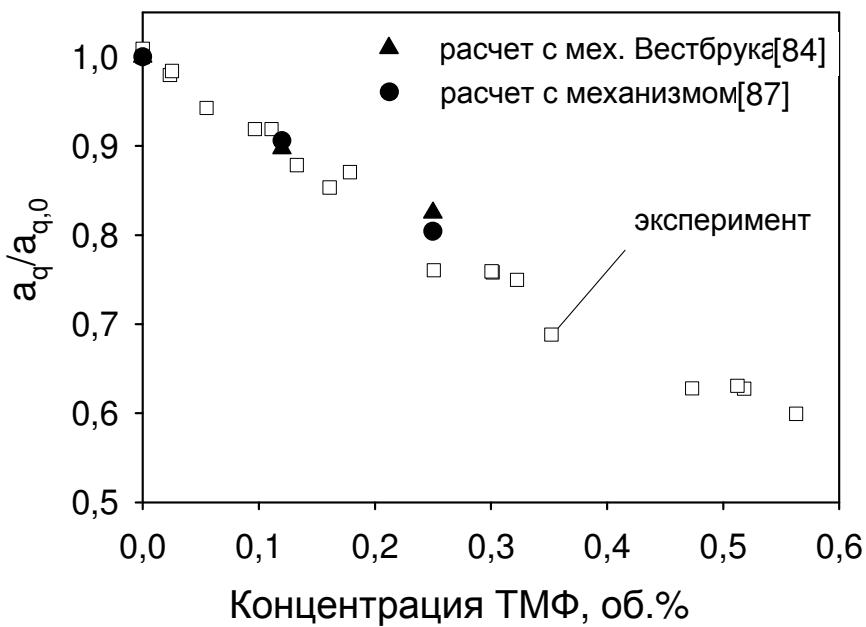


Рисунок 143. Зависимость нормированного градиента скорости при гашении пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ от концентрации добавки ТМФ в поток окислителя.

концентрации добавки ТМФ в пламени. Как можно видеть, оба механизма с удовлетворительной точностью описывают результаты измерений условий гашения пламен на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$. Это показывает, что химико-кинетические механизмы превращения ФОС, адаптированные для описания скорости и структуры предварительно перемешанных пламен с их добавкой, достаточно хорошо описывают также и условия гашения пламен на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$. Однако следует обратить внимание на то, что рассчитанный градиент скорости при гашении пламени без добавки a_{q0} , равный 1117 c^{-1} , несколько больше экспериментально измеренного значения, равного 750 c^{-1} . По-видимому, это связано с тем, что при расчете не учитываются некоторые теплопотери, например, за счет излучения, и это в расчетах несколько завышает величину a_{q0} .

Для выделения в детальном механизме наиболее важных реакций, отвечающих за ингибирование диффузионного пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ при введении в поток окислителя добавки ТМФ, был выполнен анализ чувствительности рассчитанных значений a_q к константам скорости элементарных реакций превращения ФОС в пламени. Анализ чувствительности был проведен путем изменения величины предэкспонента константы скорости элементарной реакции в 4 раза и расчета значений a_q при уменьшенной и увеличенной величине константы скорости элементарной реакции. Коэффициенты чувствительности определены следующими выражениями:

$$\xi_{k/4} = \frac{a_{q,k} - a_{q,k/4}}{a_{q,k}} \times 100\% \quad \text{и} \quad \xi_{k\times 4} = \frac{a_{q,k} - a_{q,k\times 4}}{a_{q,k}} \times 100\%,$$

где $\xi_{k\times 4}$ и $\xi_{k/4}$ – коэффициенты чувствительности a_q при увеличенной и уменьшенной в 4 раза

константе скорости реакции, $a_{q,k}$, $a_{q,k\times 4}$, $a_{q,k/4}$ – значения a_q при исходной величине константы скорости, увеличенной и уменьшенной в 4 раза, соответственно. Анализ чувствительности ограничивался набором из 6-и реакций с участием фосфорсодержащих веществ, которые являются наиболее важными для ингибиования пламен (см. раздел 1.2).

В Таблице 27 приведены значения констант скоростей элементарных реакций, коэффициентов чувствительности, а также градиентов скоростей в условиях погасания пламен на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ с добавкой 0.12 % ТМФ.

Таблица 27. Константы скорости элементарных реакций, ответственных за ингибиование, коэффициенты чувствительности ξ (в %) и градиенты скорости при гашении пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ с добавкой 0.12% ТМФ. Константы скорости выражены в виде: $k = AT^n \exp(-E/RT)$

№	Реакция	A^*	n	E^*	$\xi_{k/4}^{**}$	$a_{q,k/4}^{***}$	$\xi_{k\times 4}^{**}$	$a_{q,k\times 4}^{***}$
1.	$\text{H}+\text{PO}_2+\text{M}=\text{HOPO}+\text{M}$	9.73×10^{24}	-2.04	2696	-7.8	1151.6	5.22	1012
2.	$\text{O}+\text{HOPO}=\text{PO}_2+\text{OH}$	1.58×10^{13}	0.00	0	-6.39	1136.1	-0.58	1074
3.	$\text{OH}+\text{PO}_2+\text{M}=\text{HOPO}_2+\text{M}$	1.6×10^{24}	-2.28	1191	-0.58	1074	-7.27	1145.4
4.	$\text{OH}+\text{HOPO}=\text{H}_2\text{O}+\text{PO}_2$	3.16×10^{12}	0.00	0	-4.36	1114.4	-1.45	1083.3
5.	$\text{H}+\text{HOPO}_2=\text{H}_2\text{O}+\text{PO}_2$	6.32×10^{12}	0.00	49867	-4.06	1111.2	-0.58	1074
6.	$\text{O}+\text{HOPO}_2=\text{O}_2+\text{HOPO}$	6.32×10^{12}	0.00	34426	-5.23	1123.7	-1.74	1086.4

* – единицы изм.: моль, см⁻³, с, Дж.

** - Рассчитанный градиент скорости при гашении пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ при неизмененных константах скорости: $a_q=1068 \text{ с}^{-1}$ – с добавкой 0.12% ТМФ, $a_{q0}=1117 \text{ с}^{-1}$ – без добавки.

Как можно видеть из приведенных в Таблице 27 данных, уменьшение констант скоростей всех вышеуказанных реакций в 4-е раза приводит к увеличению a_q . Другими словами, при уменьшении констант скоростей этих реакций, в расчетах эффективность ингибиования добавки ТМФ уменьшается. Как видно из Таблицы 27, наибольшее влияние на величину a_q имеет константа скорости реакции $\text{H}+\text{PO}_2+\text{M}=\text{HOPO}+\text{M}$. Это также согласуется с результатами анализа чувствительности по скорости распространения в предварительно перемешанных пламенах пропано-воздушных смесей с добавкой ТМФ [95]. Расчет коэффициентов чувствительности в случае увеличения в 4-е раза констант скорости вышеуказанных реакций показал, что эффективность ингибиования увеличивается только при увеличении константы скорости реакции $\text{H}+\text{PO}_2+\text{M}=\text{HOPO}+\text{M}$ (Таблица 27), а увеличение констант скорости других 5-и реакций только уменьшает эффективность. Реакция $\text{H}+\text{PO}_2+\text{M}=\text{HOPO}+\text{M}$ (Таблица 27) похожим образом влияет и на скорость горения предварительно перемешанных смесей $\text{C}_3\text{H}_8/\text{воздух}$ с добавкой ТМФ

[95]. Как можно видеть из Таблицы 27, наибольшее влияние на величину a_q имеет константа скорости реакции $\text{OH}+\text{PO}_2+\text{M}=\text{HOPO}_2+\text{M}$.

На основе полученных данных можно заключить, что за ингибирующий эффект в диффузионном метано-кислородном пламени, в первую очередь отвечает реакция $\text{H}+\text{PO}_2+\text{M}=\text{HOPO}+\text{M}$ (реакция № 1, Таблица 27). Это согласуется с полученным ранее в работе [82] выводом о том, что именно эта реакция также определяет ингибирующий эффект в стехиометрических пламенах предварительно перемешанных смесей легких углеводородов с воздухом.

На Рисунке 144 показаны соотношения коэффициентов чувствительности для градиента скорости при гашении пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2-\text{O}_2/\text{N}_2$ $\xi_{k \times 4}$ и $\xi_{k/4}$ для 6-и наиболее важных реакций, указанных выше. Для сравнения на этом же рисунке приведены коэффициенты чувствительности по скорости горения предварительно перемешанных

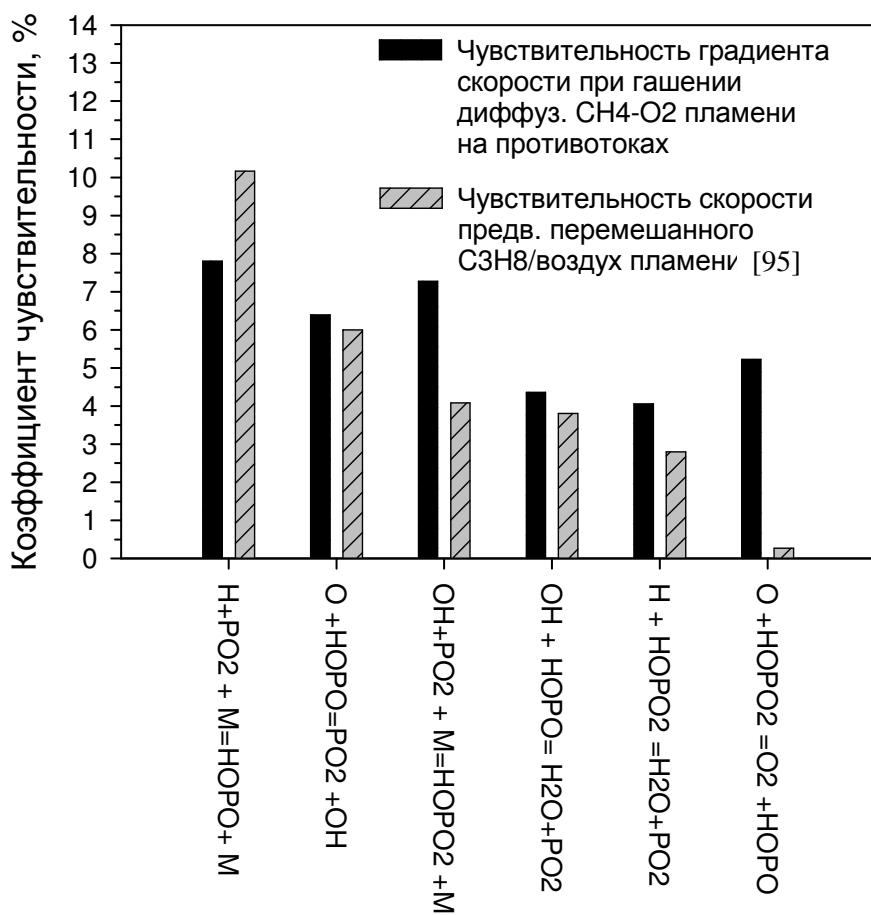


Рисунок 144. Максимальные коэффициенты чувствительности для градиента скорости при гашении пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2-\text{O}_2/\text{N}_2$, а также коэффициенты чувствительности для скорости распространения предварительно перемешанного пламени $\text{C}_3\text{H}_8/\text{воздух}$ к константам скоростей реакций при введении в пламена добавки 0.12 % ТМФ.

смесей $\text{C}_3\text{H}_8/\text{воздух}$ с добавкой ТМФ [95]. Как видно из этой диаграммы, вклады каждой из 6 указанных элементарных реакций механизма [87] в значение a_q для диффузионного метано-воздушного пламени и в скорость горения предварительно перемешанной смеси $\text{C}_3\text{H}_8/\text{воздух}$ сильно отличаются. Возможной причиной этого является проведение анализа чувствительности для принципиально различных систем - для пламен предварительно перемешанных смесей рассматривается скорость его распространения, а для диффузионных пламен на противотоках - предел гашения, поэтому вклады рассматриваемых реакции в таких различных условиях могут быть совершенно отличающимися.

4.1.3. Влияние фосфорсодержащих ингибиторов на концентрационные пределы распространения пламен смесей $\text{CH}_4/\text{воздух}$

Представленные в этом параграфе результаты были получены совместно с Князьковым Д.А. [219] и Якимовым С.А. На Рисунке 145 приведены зависимости градиента скорости K_{ext} в пламени (отношение суммы скоростей потоков к расстоянию между соплами горелки) от концентрации метана в предварительно перемешанной смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ в момент гашения пламени, при концентрации добавки ТМФ в этой смеси от 0 до 0.48% об. Также на этом рисунке для сравнения показаны данные экспериментов в тех же условиях с добавкой 0.6% CF_3Br .

Верхний и нижний концентрационные пределы распространения предварительно перемешанного метано-воздушного пламени определялись путем экстраполяции результатов измерений градиента скорости K_{ext} к оси абсцисс (Рисунок 145). Путем определения

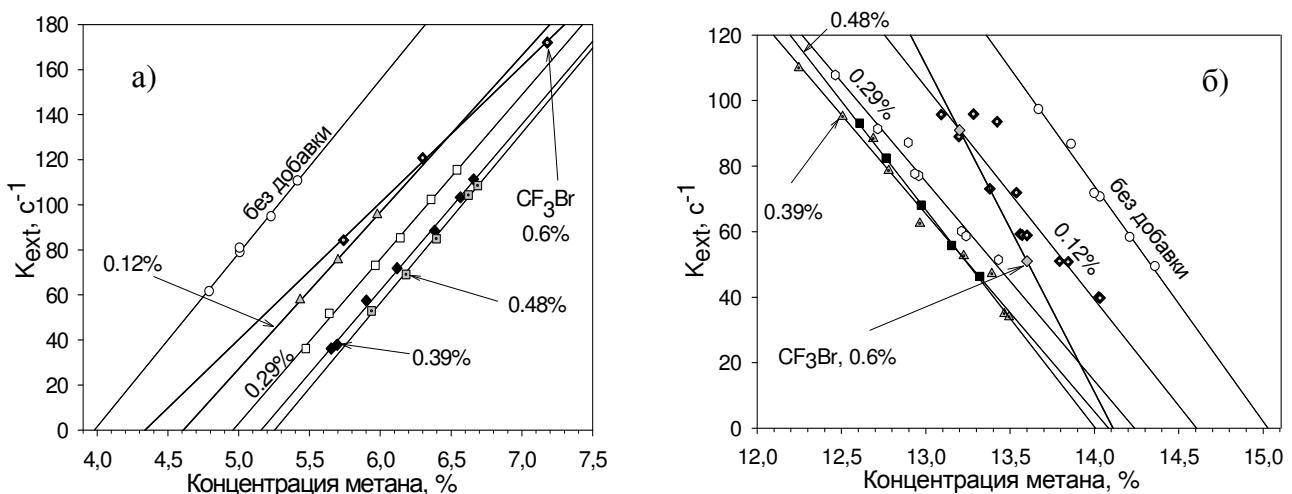


Рисунок 145. Результаты измерения зависимости градиента скорости при гашении пламени предварительно перемешанной смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ от концентрации метана в ней при различных концентрациях добавки ТМФ, а также экстраполяция результатов измерений к значению $K_{ext} = 0$: *а* – бедное пламя, *б* – богатое пламя.

концентрационных пределов распространения пламени смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ с различной концентрацией ингибиторов была установлена зависимость этого параметра от концентрации добавок CF_3Br и ТМФ (Рисунок 146). На этом же рисунке представлены данные по влиянию добавки CF_3Br на концентрационные пределы распространения пламени смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ из работы Сaito и соавт. полученные с методом цилиндрической горелки при температуре 80 °C [303].

Для горючей смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ концентрационные пределы распространения пламени без добавок ингибиторов составляют $4 \pm 0.2\%$ (нижний) и $15 \pm 0.2\%$ (верхний), что немного расходится с полученными в работе Сaito и соавт. [303] результатами, в которой эти величины составляют 4.75% и 15.5% соответственно (Рисунок 146), что наиболее вероятно связано с различием использованных методов измерения, а не с различием начальной температуры горючих смесей, составляющим всего около 15 К. Нужно отметить, что концентрационные пределы распространения пламени при начальной температуре метано-воздушной смеси, близкой к 298 К, будут несколько уже, чем измеренные в данной работе при 368 К. Хитчерс и соавт. [232] показали, что увеличение температуры на 70 К приводит к изменению концентрационных пределов распространения пламени смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ на 0.5%. Опираясь на эти результаты, в наших условиях нижний и верхний концентрационные пределы должны были составлять 4.5 и 14.5% CH_4 соответственно. В ряде работ [92, 230, 231, 232, 303] с помощью различных методов были измерены величины нижнего и верхнего концентрационных пределов распространения пламени смесей $\text{CH}_4\text{-воздух}$, составляющие

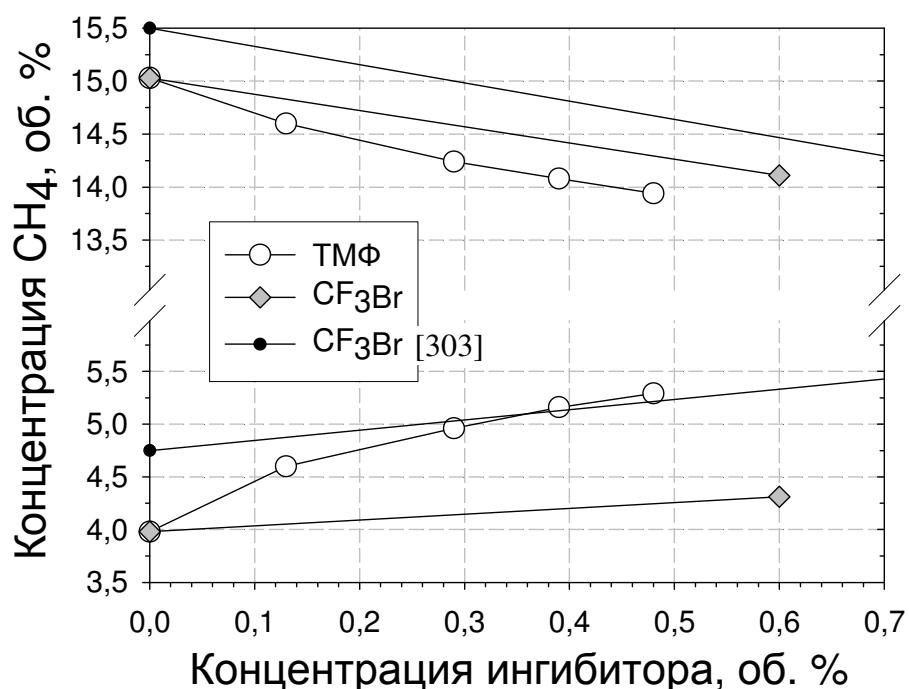


Рисунок 146. Зависимости концентрационных пределов распространения пламени смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ от концентрации добавок ТМФ и CF_3Br .

$4.0 \div 5.3\%$ и $13.8 \div 15.6\%$ об. CH_4 соответственно. Из этих данных видно, что полученные в настоящей работе значения нижнего и верхнего концентрационных пределов распространения пламени смеси CH_4 -воздух хорошо согласуются с указанными в вышеперечисленных работах, что говорит о применимости метода горелки на встречных потоках для определения концентрационных пределов распространения пламен.

Измерения концентрационных пределов распространения пламени с добавкой CF_3Br позволили как воспроизвести существующие в литературе результаты [303] и проверить использованный в настоящей работе метод определения концентрационных пределов, так и провести сравнение влияния добавок ТМФ и CF_3Br в одинаковых условиях на пределы распространения пламени. Так как абсолютные значения концентрационных пределов для метано-воздушного пламени без добавки в точности не совпадают с данными работы Сaito и соавт. [303], то в качестве основного параметра эффективности ингибитора рассматривалось относительное изменение верхнего или нижнего концентрационного предела при заданной концентрации добавки CF_3Br . Как видно на Рисунке 146, в работе Сaito и соавт. [303] добавка 0.6 % об. CF_3Br уменьшает верхний и увеличивает нижний концентрационные пределы по CH_4 на $\sim 1\%$ и $\sim 0.5\%$ соответственно, что хорошо согласуется с полученными методом противоточной горелки в данной работе результатами.

Добавка ТМФ, как видно на Рисунке 146, заметно уменьшает концентрационные пределы распространения пламени CH_4 /воздух. Относительная величина эффекта добавки ТМФ на пределы зависит от его концентрации: при добавке 0.12% ТМФ нижний и верхний концентрационные пределы изменяются примерно на 0.5% по метану, а при добавке 0.4% ТМФ изменение составляет уже всего 1%. Интересным результатом является то, что эффективность действия добавки ТМФ на нижний и верхний концентрационные пределы, в отличие от CF_3Br , практически одинакова: при концентрации добавки ТМФ 0.48% верхний предел уменьшается на $\sim 1.1\%$, а нижний увеличивается на $\sim 1.3\%$, т.е. примерно на одну и ту же величину. Однако для CF_3Br ситуация немного другая – при его введении в горючую смесь в той же концентрации что и ТМФ, верхний концентрационный предел уменьшается в 2 раза больше, чем нижний. Сопоставление эффектов добавок ТМФ и CF_3Br в концентрациях 0.3% показывает, что ТМФ в ~ 4 раза и ~ 2 раза сильнее изменяет нижний и верхний пределы соответственно, чем добавка CF_3Br .

Ранее в ряде работ было установлено, что некоторые ингибиторы, в частности галоидоуглеводороды (CF_3Br , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$ и т.п.), изменяют верхний концентрационный предел сильнее, чем нижний [303, 304]. Этот эффект связан с изменением коэффициента избытка топлива в горючей смеси при введении ингибиторов данного типа. Однако для ТМФ этот эффект практически отсутствует, поскольку и бедный и богатый пределы смесей CH_4 /воздух при введении добавки ТМФ изменяются практически одинаково.

На Рисунке 147 приведены результаты численного моделирования максимальной температуры пламени на противоточной горелке в зависимости от скорости потоков горючей смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ вблизи бедного и богатого концентрационных пределов. Полученные данные позволили определить градиенты скорости в противоточных пламенах смесей заданного состава с добавкой 0.12% ТМФ в момент их гашения (Рисунок 148).

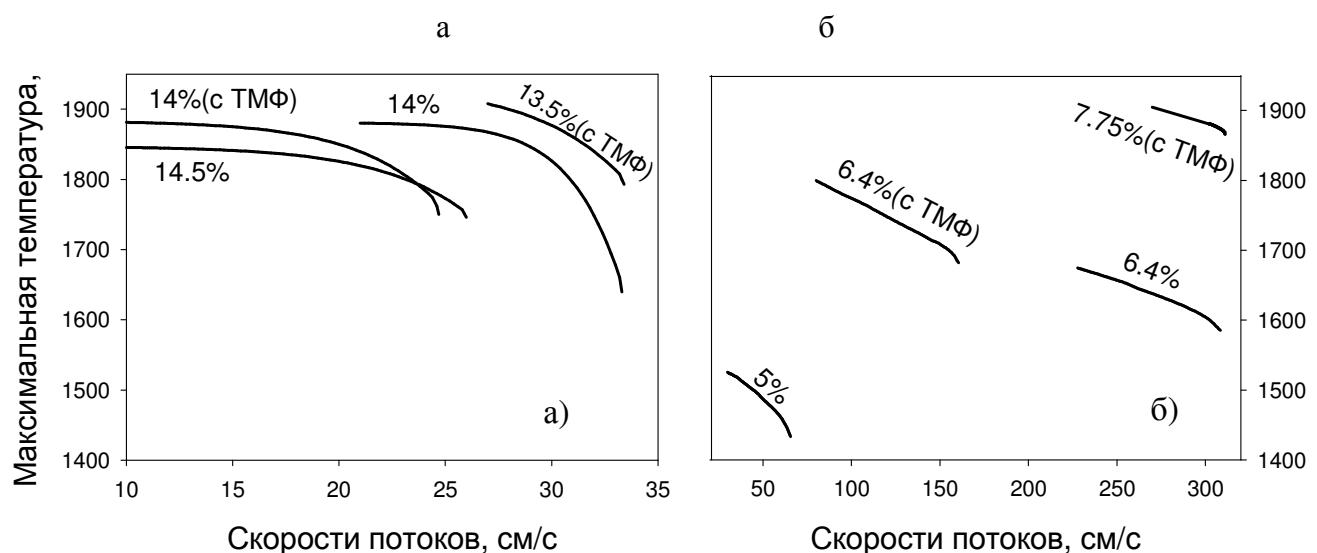


Рисунок 147. Зависимость максимальной температуры пламени от скорости потока метано-воздушной смеси, рассчитанная методом численного моделирования структуры пламен на противотоках: а – для богатого предела, б – для бедного предела; цифрами указаны концентрации CH_4 в смеси.

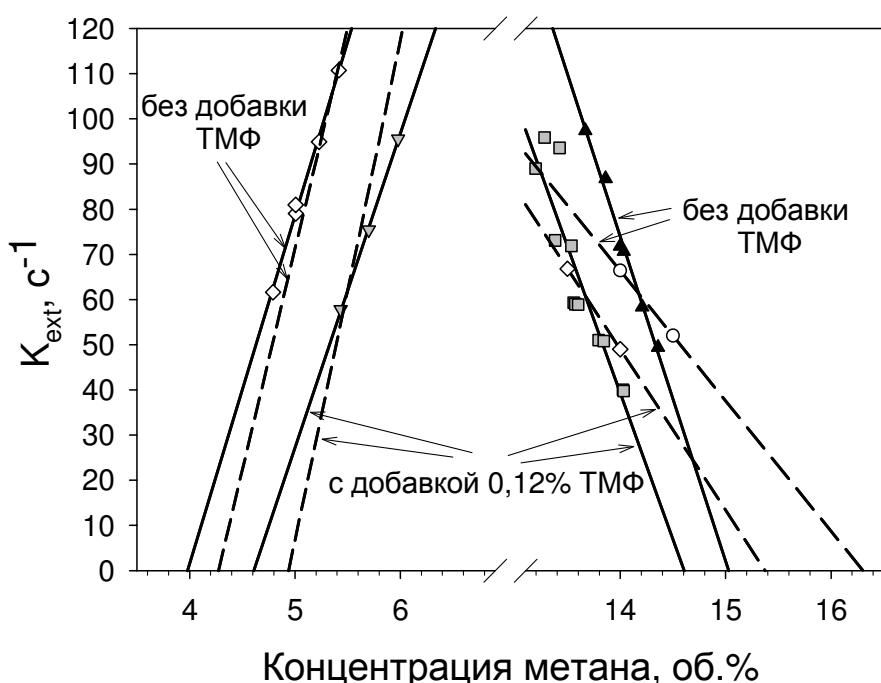


Рисунок 148. Зависимости градиента скорости при гашении пламени от концентрации CH_4 в метано-воздушной смеси (без добавки и с добавкой 0.12% ТМФ): сплошные линии – экстраполяция результатов эксперимента, прерывистые – экстраполяция данных численного расчета.

Из Рисунка 148 можно видеть, что в случае бедных смесей полученные экспериментальные и расчетные зависимости $K_{ext} = f([CH_4])$ в пламенах с добавкой и без добавки хорошо согласуются между собой, в то время как в богатых смесях наблюдаются значительные расхождения.

На Рисунке 149 показано изменение пределов распространения пламени смеси $CH_4/\text{воздух}$ от концентрации добавки ТМФ, полученное в эксперименте и рассчитанное путем численного моделирования пламени на противоточной горелке. Как видно из этого рисунка, результаты расчета для смеси $CH_4/\text{воздух}$ с добавкой ТМФ и без нее лучше описывают экспериментальные данные для нижнего концентрационного предела, чем для верхнего (богатого).

Например, в пламени бедной горючей смеси без добавки ТМФ рассчитанный нижний концентрационный предел составляет 4.2% по метану, что хорошо согласуется с измеренной величиной - 4%. Добавка в горючую смесь 0.12% ТМФ увеличивает рассчитанный нижний концентрационный предел на 0.7%, что также в пределах ошибки эксперимента согласуется с результатами измерений. На богатом пределе в пламени без добавки результаты расчета на 1.3% превышают измеренную величину. Заметное расхождение результатов расчета и эксперимента наблюдается для верхнего (богатого) концентрационного предела распространения пламени смеси $CH_4/\text{воздух}$ с добавкой 0.12% ТМФ.

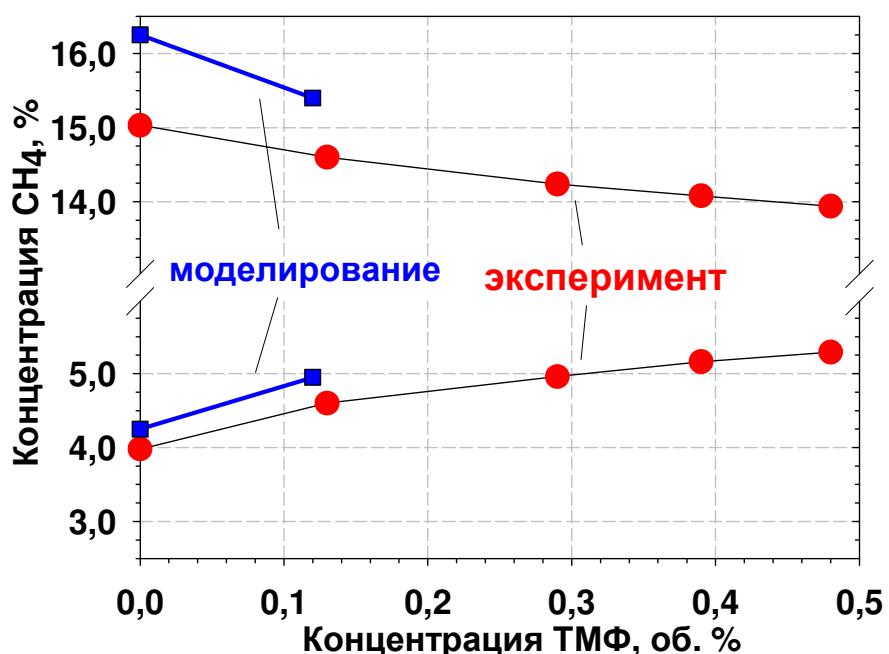


Рисунок 149. Зависимости верхнего и нижнего концентрационных пределов распространения пламени в метановоздушной смеси от концентрации добавки ТМФ, полученные в эксперименте и рассчитанные методом численного моделирования структуры пламен на противотоках.

Основной причиной наблюдаемых расхождений результатов численного моделирования и экспериментов для богатого предела является несовершенство использованного в расчетах химико-кинетического механизма GRI 3.0, так как известно, что в пламенах со значительным избытком топлива возможно образование тяжелых углеводородов, которые в этот механизм не включены, так как он был разработан для описания горения природного газа и включает только C₁-C₃ углеводороды.

Кроме того, причиной более низкой эффективности добавок ТМФ на богатом пределе распространения пламени метано-воздушной смеси по сравнению с эффектом его добавки в бедные смеси может являться образование в пламени малоактивных фосфорсодержащих промежуточных продуктов превращения ТМФ. Ранее при изучении ингибиования горения предварительно перемешанных смесей C₃H₈/воздух/ТМФ было установлено, что эффект изменения скорости распространения этого пламени при введении ТМФ уменьшается при увеличении $\phi > 1.3$ [293]. Численные расчеты структуры этих пламен показали, что при $\phi > 1.3$ увеличивается концентрация соединений вида C_xH_yO_zP_n (например, CH₃PO₂), являющихся промежуточными продуктами превращения ТМФ, что приводит к уменьшению концентрации участвующих в каталитических циклах рекомбинации H, OH и O активных фосфорсодержащих радикалов PO, PO₂, HOPO, HOPO₂ и это уменьшение является причиной падения эффективности ингибиования ТМФ в богатых пламенах.

Таким образом, в результате проведенных исследований с помощью противоточной горелки были получены следующие результаты:

1. Методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии проведены количественные измерения распределения концентраций H, OH и фосфорсодержащих веществ в диффузионном пламени на противотоках CH₄/N₂ – O₂/N₂ с добавкой ТМФ. Проведено численное моделирование химической структуры исследованного пламени с использованием детального кинетического механизма превращения ФОС.
2. Экспериментально исследовано влияние добавок различных ФОС на условия гашения диффузионного пламени на противотоках CH₄/N₂ – O₂/N₂. Установлено, что все исследованные ФОС обладают близкой ингибирующей эффективностью, превышающей эффективность CF₃Br в этих же условиях в ~7 раз. Ингибирующий эффект добавок ФОС в пламени на противотоках CH₄/N₂ – O₂/N₂ обусловлен образованием в реакционной зоне пламени фосфорсодержащих продуктов деструкции ФОС. Результаты численного моделирования условий гашения диффузионного пламени на противотоках CH₄/N₂ – O₂/N₂ при введении в поток окислителя добавки ТМФ удовлетворительно согласуются с экспериментом. Наиболее важной элементарной химической реакцией в механизме

ингибиравания диффузионного пламени $\text{CH}_4/\text{N}_2 - \text{O}_2/\text{N}_2$ добавкой ТМФ является реакция $\text{H} + \text{PO}_2 + \text{M} = \text{HOPO} + \text{M}$.

3. Экспериментально и численно показано, что добавка паров ТМФ в предварительно перемешанную смесь $\text{CH}_4/\text{воздух}$ сильно сужает концентрационные пределы распространения пламени по метану.
4. Сопоставление экспериментальных данных по влиянию добавки паров ТМФ на концентрационные пределы распространения предварительно перемешанного пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$, на структуру и условия гашения диффузионного пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2 - \text{O}_2/\text{N}_2$, с результатами численных расчетов основных параметров этих систем показало, что в целом механизм химических превращений ФОС удовлетворительно описывает весь комплекс измеренных параметров.
5. На примере пламени на противотоках $\text{CH}_4/\text{N}_2 - \text{O}_2/\text{N}_2$ показана применимость метода зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для изучения химической структуры этой системы.

4.2. Гашение пламени в спутном потоке. Чашечная горелка

Методом чашечной горелки был исследован ряд фосфорорганических соединений, а также некоторые фторсодержащие вещества и соединения калия (K_3PO_4 , CH_3COOK , $KOCCCOOK$ и $K_4[Fe(CN)_6]$). На Рисунке 150 приведены полученные зависимости, соответствующие минимальной гасящей концентрации CO_2 при различных концентрациях добавки пламегасителей. Для большинства «эффективных» пламегасителей, с увеличением их концентрации в гасящей смеси, концентрация CO_2 монотонно уменьшается. Пламя гаснет, если концентрация добавки пламегасителя или/и CO_2 больше значений, соответствующих точкам на приведенных зависимостях. Для некоторых ФОС и ФС («неэффективных» пламегасителей) наблюдалось вторичное пламя в верхней части горелки вследствие горения паров этих веществ в нагретом потоке воздуха выше чашечки. Для таких ФОС и ФС зависимость гасящей концентрации CO_2 от концентрации введенной

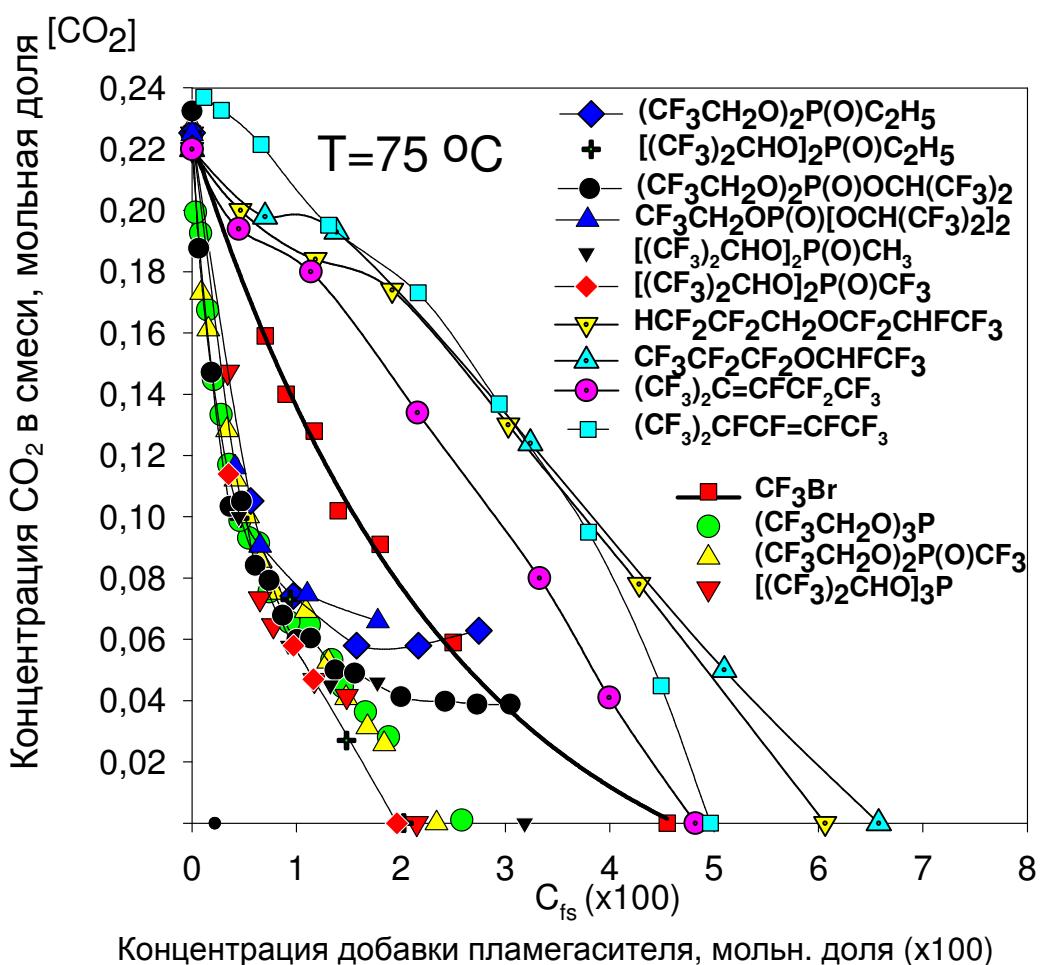


Рисунок 150. Зависимость минимальной гасящей концентрации CO_2 (объемная доля) от концентрации добавки пламегасителя (ФОС и ФС) при гашении диффузионного пламени н-гептана в воздухе.

добавки носит иной характер (см. Рисунок 150). Сначала, когда концентрация добавки пламегасителя увеличивается, концентрация CO₂ уменьшается, достигая минимума. С дальнейшим ростом концентрации пламегасителя концентрация CO₂ возрастает. Этот эффект, описанный нами в [221], связан с двумя конкурирующими процессами: (1) ингибирированием пламени пламегасителями с уменьшением температуры из-за более высокой теплоемкости продуктов сгорания, (2) возрастанием температуры продуктов горения из-за выделения дополнительного тепла за счет окисления ингибитора. Нужно также отметить, что при большой концентрации добавки ФОС наблюдается образование и осаждение значительных количеств сажи на внутренней поверхности трубы. Можно предположить, что одним из дополнительных факторов может быть процесс конденсации активных частиц (продуктов деструкции ФОС) на частицах сажи.

Таким образом, различная эффективность пламегасителей может быть объяснена рядом причин: теплотой сгорания пламегасителей, теплоемкостью их паров, скоростью их деструкции и составом продуктов их деструкции в пламени. Результаты, представленные в Таблице 28 и на Рисунке 150, показывают, что при одних и тех же условиях эффективность некоторых ФОС в 1.8÷2.3 раз выше, чем CF₃Br.

В этом случае относительную эффективность пламегасителей можно определить как отношение их минимальных гасящих концентраций. Наиболее эффективным пламегасителем из ФОС в расчете на объемную концентрацию паров в этих экспериментах является [(CF₃)₂CHO]₂P(O)CF₃, а также (в порядке уменьшения МГК) [(CF₃)₂CHO]₂P(O)C₂H₅, [(CF₃)₂CHO]₃P, (CF₃CH₂O)₂P(O)CF₃, (CF₃CH₂O)₃P, [(CF₃)₂CHO]₂P(O)CH₃. Среди ФС наиболее эффективны (CF₃)₂C=CFCF₂CF₃ и (CF₃)₂CFCF=CFCF₃. Высокая эффективность этих ФС может быть объяснена полным отсутствием атомов водорода в молекулах этих соединений (что снижает их горючесть) и, вероятно, большой теплоемкостью.

Для определения влияния температуры смеси воздуха с пламегасителем на его МГК были проведены эксперименты, в которых температура смеси воздух - пламегаситель изменялась в диапазоне 25÷95 °C. Представленная на Рисунке 151 зависимость показывает, что МГК для CF₃Br и ФОС значительно зависит от температуры пламегасящей смеси. При изменении температуры от 75 до 25 °C МГК для CF₃Br уменьшается от 4.6 до 3.5 %, а (CF₃CH₂O)₃P - от 2.5 до 1.6 % (по объему).

Исходя их характера полученной зависимости, можно сделать предположение, что (CF₃CH₂O)₃P имеет более высокую эффективность гашения пламени по сравнению с CF₃Br не только в исследованном, но и в более широком температурном диапазоне.

Таблица 28. Минимальные гасящие концентрации ФОС и ФС

Соединение	Минимальная гасящая концентрация	
	% (по объему)	г/м ³
$[(CF_3)_2CHO]_2P(O)C_2H_5$	2.0±0.2	366
$[(CF_3)_2CHO]_3P$	2.2±0.2	523
$(CF_3CH_2O)_2P(O)CF_3$	2.3±0.2	322
$(CF_3CH_2O)_3P$	2.6±0.2	381
$(CF_3CH_2O)_2P(O)OCH(CF_3)_2$	Нет гашения при 3%	
$CF_3CH_2OP(O)[OCH(CF_3)_2]_2$	Поддерживает горение	
$(CF_3CH_2O)_2P(O)C_2H_5$	-//-	
$[(CF_3)_2CHO]_2P(O)CH_3$	3.0±0.2	530
$[(CF_3)_2CHO]_2P(O)CF_3$	2.0±0.2	400
$HCF_2CF_2CH_2OCF_2CHFCF_3$	6.1±0.3	768
$HCF_2CF_2OCH_2CH_3$	Поддерживает горение	
$CF_3CF_2CF_2OCHFCF_3$	6.6±0.3	843
$(CF_3)_2C=CFCF_2CF_3$	4.8±0.3	642
$(CF_3)_2CFCF=CFCF_3$	5.0±0.3	670
CF_3Br	4.6	306
CO_2	22±0.2	432

Необходимо отметить, что при комнатной ($T \sim 25^{\circ}C$) температуре потока воздуха МГК $(CF_3CH_2O)_3P$ составляет 1.6 % (Рисунок 151), при этом 75 % пламегасителя достигает зоны пламени в виде аэрозоля. Таким образом, полученные результаты показывают, что аэрозольная технология доставки пламегасителя позволяет использовать для этой цели относительно малолетучие соединения. Такие соединения могут иметь некоторое преимущество, так как в случае их осаждения на поверхности горючих материалов они препятствуют тлеющему горению и повторному воспламенению.

Результаты измерения минимальной гасящей концентрации водных растворов различных калийных солей для диффузионного пламени н-гептан/воздух представлены в Таблице 29. Как можно видеть из этой таблицы, соли калия на порядок более эффективны, чем большинство изученных ФОС и галонов (фреонов) [257].

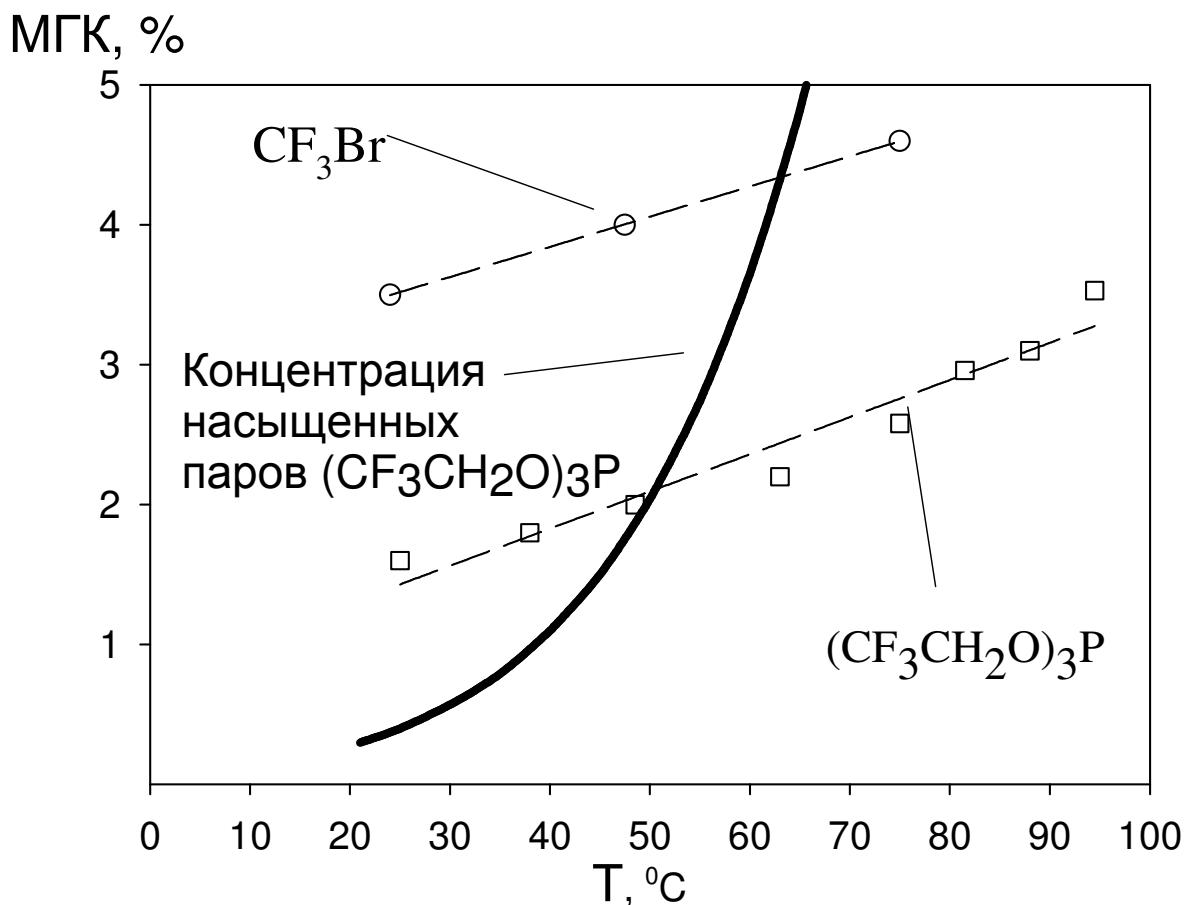


Рисунок 151. Зависимости минимальных гасящих концентраций (МГК) CF_3Br и $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ (объемная доля) от температуры, определенные методом чашечной горелки.

Таблица 29. Минимальные гасящие концентрации исследованных солей

Соль	Минимальная гасящая концентрация	
	Мольная доля ($\times 100$)	г/м ³
K_3PO_4	Нет гашения при 1%	
CH_3COOK	0.25	10.9
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.13	9.6
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.035	6.6

Эффективность гашения пламени для органической соли в расчете на молекулу прямо пропорциональна количеству атомов калия в ней. Расхождение наблюдается для $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, так как эта соль содержит не только калий, но и железо. Известно, что некоторые соединения

железа, например, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, являются эффективными ингибиторами. В случае $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ калий и железо действуют совместно при гашении пламени, но полученные данные не позволяют количественно оценить синергетический эффект их совместного действия.

В случае одновременного введения смеси фосфорных и калийных соединений (например, смеси дигидрофосфата калия KH_2PO_4 или ацетата калия CH_3COOK с ФОС) их эффективность практически эквивалентна введению типичного инертного пламегасителя. Таким образом, эффективность таких смесей получается достаточно низкой, что отражается в невозможности с их помощью погасить пламя на чашечной горелке. Тем не менее, ранее было показано [258], что $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и ФОС при их концентрации до 0.2 % (по объему) по эффективности практически эквивалентны между собой. Можно было бы ожидать, что эффективность K_3PO_4 будет выше эффективности органических соединений фосфора, однако на практике это не подтверждается. Фосфат калия K_3PO_4 термически достаточно устойчив и в пламени не диссоциирует на химически активные ингибиторы – оксиды и оксикислоты калия и фосфора. Таким образом, использование комбинированных пламегасителей на основе ФОС и МСС мало перспективно.

4.3. Гашение пламени в замкнутом объеме. Метод "цилиндра"

Для оценки эффективности пламегасителей в условиях гашения очагов пламени в закрытом помещении во ВНИИПО МЧС России профессором А.Н.Баратовым был предложен метод «цилиндра» [11], описанный в разделе 2.13. С помощью этого метода были исследованы «оптимальные», с точки зрения синергетического эффекта входящих в них компонентов, смеси. Выбор состава смесей производился на основе расчета индекса взаимодействия компонентов этих смесей (Глава 6). Результаты измерения зависимости времени гашения очага пламени от состава и концентрации пламегасящей смеси представлены на Рисунке 152 и в Таблице 30. Эти измерения показали, что массовая огнетушащая концентрация смесей $\text{CO}_2 + (\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ и $\text{CO}_2 + (\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}+\text{CH}_3\text{I}$ составляет 210 и 182 г/м³ соответственно. Таким образом, для гашения модельного очага пламени с помощью таких смесей их массовая огнетушащая концентрация в 1.7 - 2 раза ниже массовой огнетушащей концентрации для чистой углекислоты (360 г/м³).

Анализ полученных результатов показал, что при замене в исследованных смесях

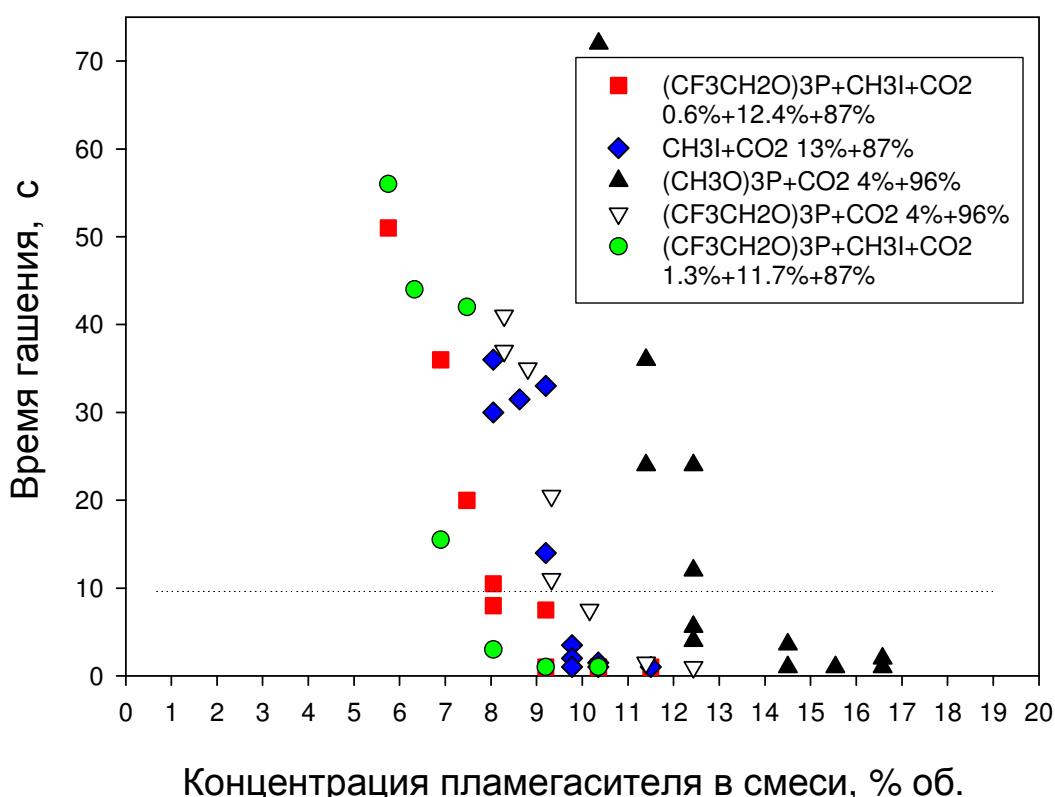


Рисунок 152. Зависимость времени гашения от концентрации пламегасящей смеси в воздухе. МГК смеси соответствует гашению модельного очага в течение < 10 секунд.

фторированного ФОС - $(CF_3CH_2O)_3P$ на не фторированное - $(CH_3O)_3P$ пламегасящая эффективность смесей уменьшается. Причиной этого снижения является то, что не фторированное вещество $(CH_3O)_3P$ способно гореть в смеси с воздухом [221].

Путем добавления CH_3I к смеси $CO_2 + (CF_3CH_2O)_3P$ удалось не только уменьшить МГК смеси, но и значительно уменьшить нижний температурный предел использования этой смеси, который является ее важным параметром.

Таблица 30. Минимальные гасящие концентрации пламегасителей и их смесей, определенных методом цилиндра при 20 °C

№	Пламегаситель или состав смеси, % об.	МГК пламегасителя или смеси в воздухе, % об.	МГК пламегасителя или смеси, г/м ³	Минимальная температура использования пламегасителя или смеси, °C
1	$CO_2 + (CF_3CH_2O)_3P$ (96:4)	9,6	237	25
2	$CO_2 + CH_3I + (CF_3CH_2O)_3P$ (87:12.4:0.6)	8,0	208	-5
3	$CO_2 + CH_3I + (CF_3CH_2O)_3P$ (87:11.7:1.3)	7,2	182	5
4	$CO_2 + CH_3I$ (87:13)	9,2	230	-50
5	$CO_2 + (CH_3O)_3P$ (96:4)	12,5	263	
6	$N_2 + (CF_3CH_2O)_3P$ (94:6)	12,8	266	35
7*	$CO_2 + (CF_3CH_2O)_3P$ (99:1)	11.6	244	10
8*	$CO_2 + (CF_3CH_2O)_3P$ (98:2)	9.6	210	15
9*	$CO_2 + (CF_3CH_2O)_3P$ (96.8:3.2)	11.9	281	25
10*	$CO_2 + (CF_3CH_2O)_3P$ (96:4)	10.3	258	25
11*	$CO_2 + (CF_3CH_2O)_3P$ (93:7)	9.5	270	32
12*	$CF_3H + (CF_3CH_2O)_3P$ (94:6)	11.2	433	35
13*	CO_2	18,0	360	
14	CO_2	18,1	362	
15*	$CO_2 + ГФЦФ$ (99.5:0.5)	10.5	252	-

* - измерения на установке №2 (ВНИИПО)

4.4. Гашение турбулентного пламени. Метод TARPF

Одним из опасных видов пожаров является пожар в гондоле авиационного двигателя, поскольку в режиме полета в этой части самолета существуют высокоскоростные потоки воздуха, расположены масло- и топливопроводы, электрические кабели, а также свободное пространство между различными агрегатами имеет сложную геометрическую форму. Для изучения эффективности пламегасителей в описанных выше условиях Гросхандлером [94] была предложена конструкция стенда, моделирующая условия гашения такого типа пожара. С помощью описанного в разделе 2.14 экспериментального стенда, аналогичного установке Гросхандлера [94], была изучена эффективность гашения турбулентного очага пламени при кратковременном впрыске трис-2,2,2-(трифторэтил)fosфита ($(CF_3CH_2O)_3P$) и CF_3Br в поток воздуха. Определить МГК для trimethylphosphate (TMF, $(CH_3O)_3PO$) на этом стенде не удалось, так как после гашения пламени пары TMF самовоспламенялись и снова поджигали пламя на горелке. Ранее в работе [221] было показано, что в условиях повышенной температуры возможно горение паров TMF в смеси с воздухом. Практически МГК, при которой не происходит повторного воспламенения паров TMF, составляет 8.5% об. при температуре воздуха 90°C. Минимальная гасящая концентрация CF_3Br была определена при температуре 16÷75 °C и вместе с данными для $(CF_3CH_2O)_3P$ приведена в Таблице 31 и на Рисунке 153. Результаты для CF_3Br находятся в хорошем согласии с данными [94], которые

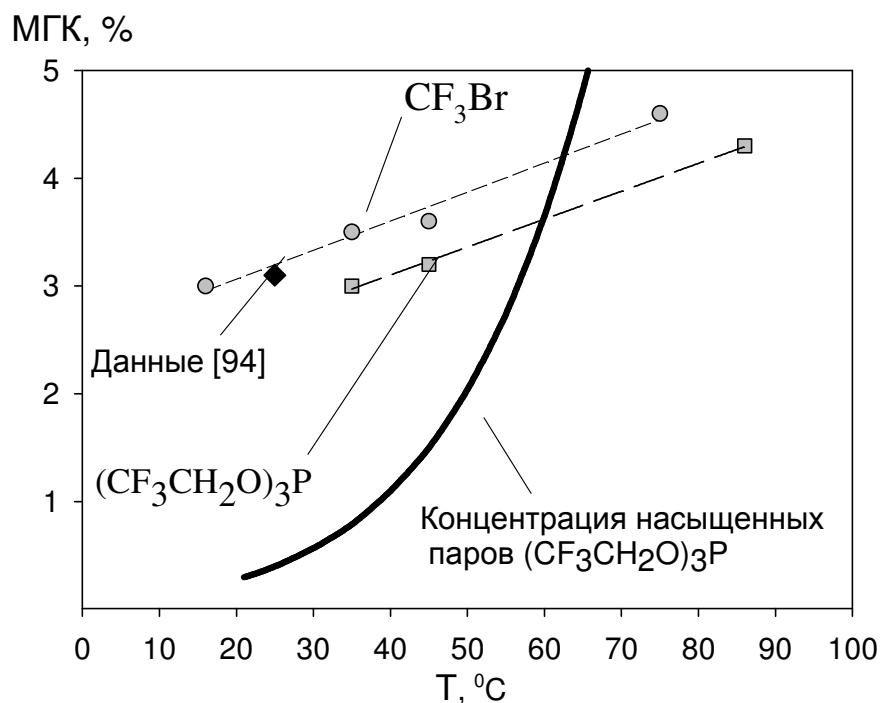


Рисунок 153. Зависимости минимальных гасящих концентраций CF_3Br и $(CF_3CH_2O)_3P$ (объемная доля) от температуры, определенные при гашении турбулентного очага пламени.

получены при комнатной температуре (3.1 % об.). Минимальная гасящая концентрация $(CF_3CH_2O)_3P$ была определена при температуре 35÷86 °C (Таблица 31).

Температурные зависимости МГК для CF_3Br и $(CF_3CH_2O)_3P$ представлены на Рисунке 153. Полученные для CF_3Br с помощью методов чашечной горелки результаты достаточно хорошо совпадают, тогда как для $(CF_3CH_2O)_3P$ имеются существенные расхождения – МГК, определенная методом чашечной горелки, ниже величины, определенной на экспериментальном стенде.

Таблица 31. Минимальные гасящие концентрации (по объему) CF_3Br и $(CF_3CH_2O)_3P$ при различной температуре воздуха

T, °C	Минимальная гасящая концентрация*, % об.	
	CF_3Br	$(CF_3CH_2O)_3P$
16	3.0	–
35	3.5	3.1
45	3.7	3.3
75	4,6	–
86	–	4.3

* Гашение турбулентного очага пламени при введении пламегасителя в течение 1 с.

Основные результаты проведенных исследований:

1. Изучена эффективность различных фосфорсодержащих и калийсодержащих соединений как пламегасителей при гашении модельных очагов пламени в условиях ламинарного спутного потока воздуха, в неподвижной атмосфере, а также при гашении пламени в условиях высокоскоростного турбулентного потока воздуха.
2. Установлено, что смеси фосфорсодержащих соединений и инертных разбавителей (таких как CO_2 , N_2) проявляют синергетическое взаимодействие. Это позволяет найти смеси пламегасителей, массовая эффективность которых в 1.3-2.4 раза выше, чем индивидуальных компонентов, а также расширить температурный диапазон, в которых найденные смеси могут быть использованы для эффективного гашения очагов пожаров.
3. Показано, что водные растворы калийсодержащих соединений на порядок более эффективны при гашении диффузионных пламен углеводородов, чем большинство изученных ФОС и галоидоуглеводородов (фреонов), однако применение калийсодержащих пламегасителей ввиду отсутствия летучести требует разработки специальных средств их доставки в очаг пламени.

ГЛАВА 5
**ДИФФУЗИОННОЕ ПЛАМЯ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СТРУИ Н₂, ИСТЕКАЮЩЕЙ В
 ВОЗДУХ ИЗ МИКРОСОПЛА**

**5.1. Структура пламени микроструи водорода, истекающего с высокой скоростью из
 круглых сопел диаметром 0.03-5 мм в воздух**

Как было упомянуто в Главе 1, горение микроструй топлива представляет большое практическое значение в различных областях техники. Особенный интерес представляет горение микроструи водорода. При истечении струи водорода из круглого микросопла в воздух при поджигании возникает пламя, пространственная структура которого достаточно сложна и определяется конструкцией и размерами микросопла, а так же величиной скорости истечения потока водорода из него.

На Рисунке 154 представлены изображения диффузионного пламени микроструи водорода в воздухе при различной скорости истечения водорода из сопла диаметром 0.5 мм.

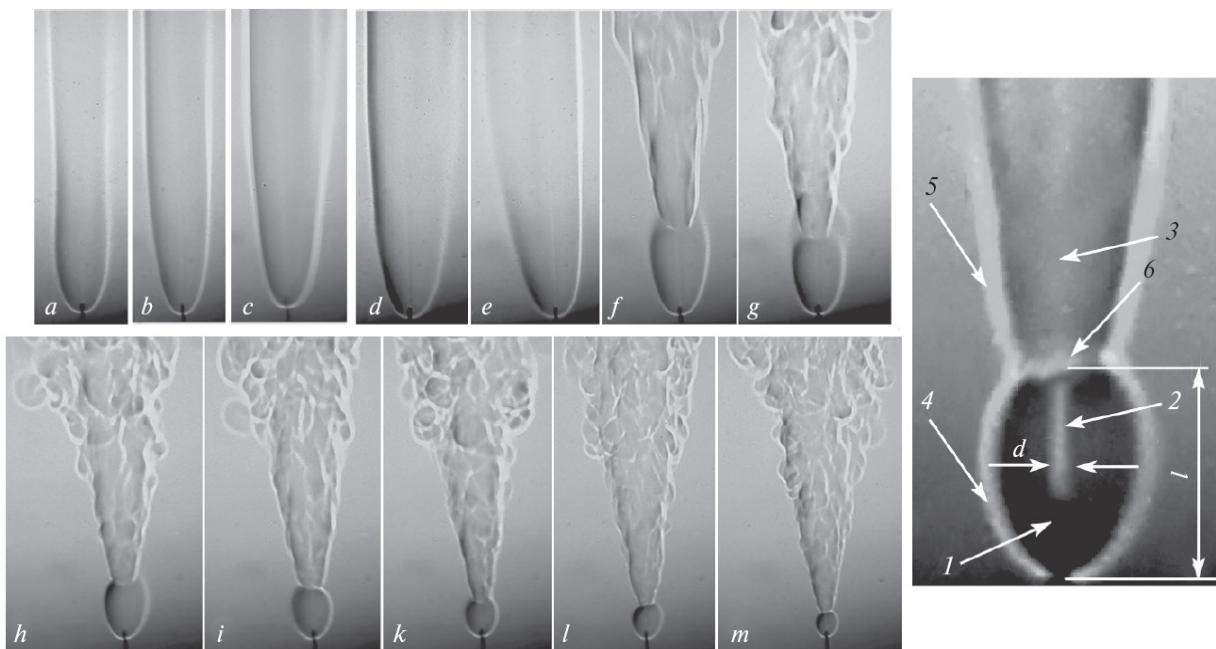


Рисунок 154. Теневые картины диффузионного горения круглой струи водорода в зависимости от скорости истечения струи (м/с): 102 (а), 153 (б), 204 (с), 229 (д), 255 (е), 306 (ф), 357 (г), 434 (х), 459 (и), 485 (к), 510 (л), 561 (м); диаметр сопла $d = 0.5$ мм, присоединенное пламя. Справа – тепловая картина 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 ("перегородка"), d – диаметр ламинарной струи, l – размер сферической области.

В диффузионном пламени существует зона с резкими температурными градиентами, что вызывает изменение плотности газа и поэтому зона горения хорошо визуализируется с помощью метода теневой фотографии. На представленной последовательности теневых фотографий видно, что с ростом скорости потока водорода пламя разделяется на две зоны (Рисунок 154 f–m), имеющие характерную сферическую и конусообразную формы. Размер сферической зоны, охватывающей часть сопла, при увеличении скорости микроструи водорода постепенно уменьшается. В этой зоне струя водорода (в области от сопла до границы конусообразной зоны) всегда ламинарная. Область пламени, находящаяся на границе сферической и конусообразной зон, для краткости далее названа “перетяжкой”, поскольку визуально может представляться как локальное “сжимание” или “перетягивание” почти цилиндрического пламени (Рисунок 154 а–e) в перпендикулярной к оси микроструи водорода плоскости. Перетяжка представляет важный элемент пламени, так как при ее прохождении ламинарная струя водорода турбулизуется. Ламинарный режим смешения водорода с воздухом в первой зоне пламени обуславливает ее характерную форму, близкую к сферической. Во второй (конусообразной) зоне пламени интенсивность смешения водорода и воздуха резко возрастает виду турбулизации изначально ламинарного потока водорода при прохождении через область перетяжки пламени, при этом пламя в этой зоне становится также турбулентным. Турбулизация приводит к интенсификации перемешивания горючего и окислителя, поэтому скорость объемного тепловыделения возрастает. Также можно предположить, что процесс смешения ламинарной круглой струи водорода с окружающим воздухом сопровождается образованием торOIDального вихря, обуславливающего сферическую форму первой зоны пламени. Это предположение согласуется с результатами работы [209], в которой методом цветной теневой фотографии (rainbow schlieren deflectometry) в похожих условиях было обнаружено, что струя водорода в области от сопла (диаметром 0.3–2.7 мм) до перетяжки является ламинарной, а в области от перетяжки и далее по потоку становиться турбулентной.

С целью установления влияния диаметра сопла на образование двухзонной структуры пламени были исследованы диффузионные пламена микроструй водорода, образующиеся при его истечении из сопел диаметром от 5 до 0.03 мм. С помощью полученных методом теневой фотографии данным по структуре этих пламен установлено, что двухзонная структура формируется при диаметре сопел от 0.1 до 3 мм (Рисунок 155).

В случае сопел с диаметром менее 0.03 и более 5 мм образование перетяжки пламени не происходит. Для сопла диаметром 5 мм наблюдается лишь небольшая деформация пламени, при этом на оси потока нет зоны резкого градиента плотности в области от сопла до этого

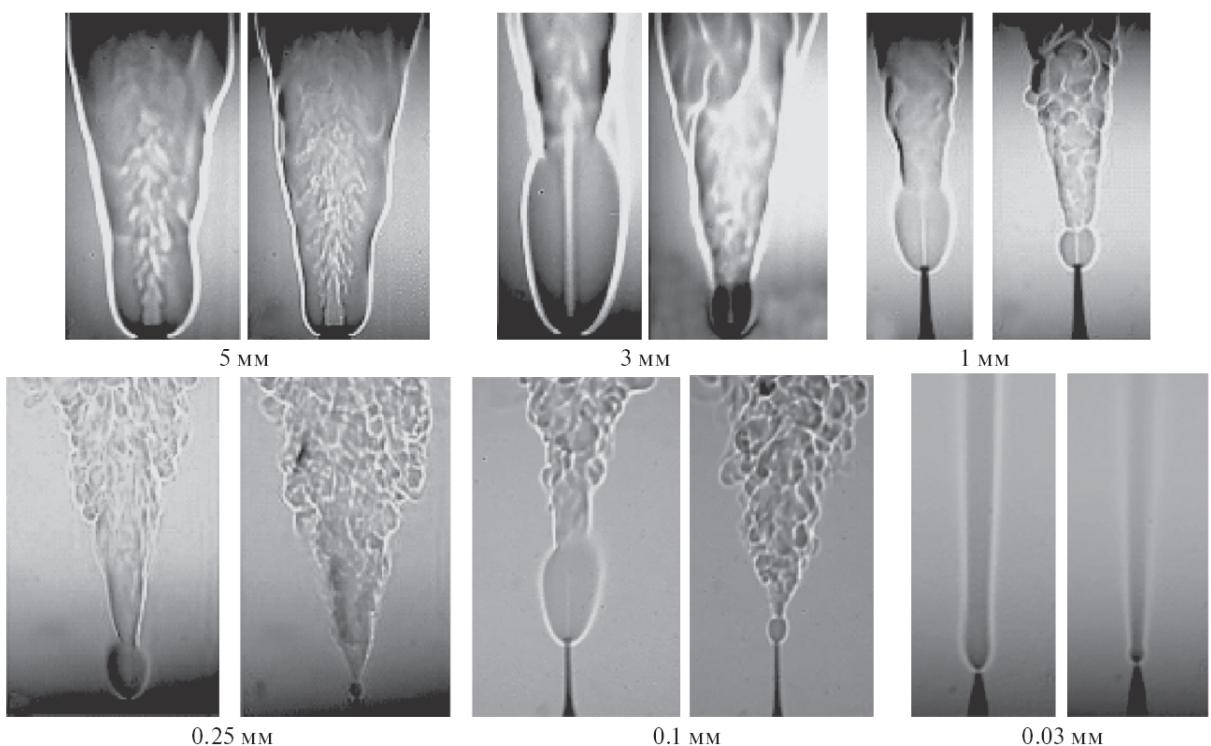


Рисунок 155. Характерные теневые картины диффузионного горения круглой струи водорода, истекающей в воздух из сопел различного диаметра. Для каждого диаметра сопла приведены две фотографии с различными величинами потока водорода.

небольшого «сужения», проходя которое ламинарная струя могла бы турбулизоваться, как это происходит при наличии перетяжки в пламенах на соплах диаметром 0.1- 3 мм.

Формирование структуры пламени для сопел диаметром 5 мм можно отнести к классическому случаю развития ламинарно-турбулентного перехода в струе, для которого при увеличении скорости струи возникают характерные А-структуры из-за синусоидальной (варикозной) неустойчивости на границе потока. Эти структуры при дальнейшем увеличении скорости струи трансформируются в турбулентные пятна, а затем происходит турбулизация всей струи, что можно видеть на Рисунке 155 для диаметров сопел от 0.1 до 5 мм. Поэтому на основе полученных данных можно сделать вывод, что образование перетяжки пламени при горении круглой струи водорода в воздухе является характерной чертой горения именно микроструи, истекающей из сопел диаметром $\sim 0.1\text{--}3$ мм. По видимому, распределение средней скорости на срезе сопел в указанном диапазоне их диаметров способствует формированию двухзонной структуры пламени и образованию перетяжки. Профиль скорости на срезе сопла в зависимости от отношения длины канала сопла к его выходному диаметру (l/d , где l – длина канала сопла, а d – его выходной диаметр) может быть ударным или параболическим [305]. Ударный профиль с мощным градиентом скорости на периферии струи и его отсутствием в ядре струи типичен для макро- и мини-струй с отношением l/d менее единицы. Что касается микроструй, то этот показатель обычно значительно больше единицы даже при относительно

короткой длине соплового канала. В приведенном случае этот параметр находится в диапазоне $l/d = 20\text{--}240$, т.е. на срезе сопла всегда формируется профиль скорости, близкий к параболическому. Наличие мощного градиента скорости на периферии струи в случае ударного профиля скорости на срезе сопла при $d_{\text{сопла}} > 3$ мм может препятствовать замыканию сферической области в районе “перетяжки” пламени при горении макро- и мини-струи водорода. Другое предположение можно связать с особенностями гидродинамических и химических характеристик водорода и его горения. При достаточно больших величинах скорости потока водорода можно наблюдать картину срыва пламени, которая показана на Рисунке 156, h для сопла диаметром 0.5 мм и скорости $U = 663$ м/с. При дальнейшем увеличении скорости струи реализуются два режима, имеющие свои определенные особенности: 1) турбулентной струи без горения, но с наличием горения в области от сопла до перетяжки $U = 765$ м/с (Рисунок 156, i) и 2) турбулентной струи без горения и без области перетяжки $U = 816$ м/с (Рисунок 156, k). В первом случае (Рисунок 156, i) ламинарное горение в области перетяжки может способствовать воспламенению турбулентной микроструи при уменьшении ее скорости. Таким образом, это явление позволяет добиться более устойчивого горения в случае существенных колебаний скорости струи водорода, так как после срыва

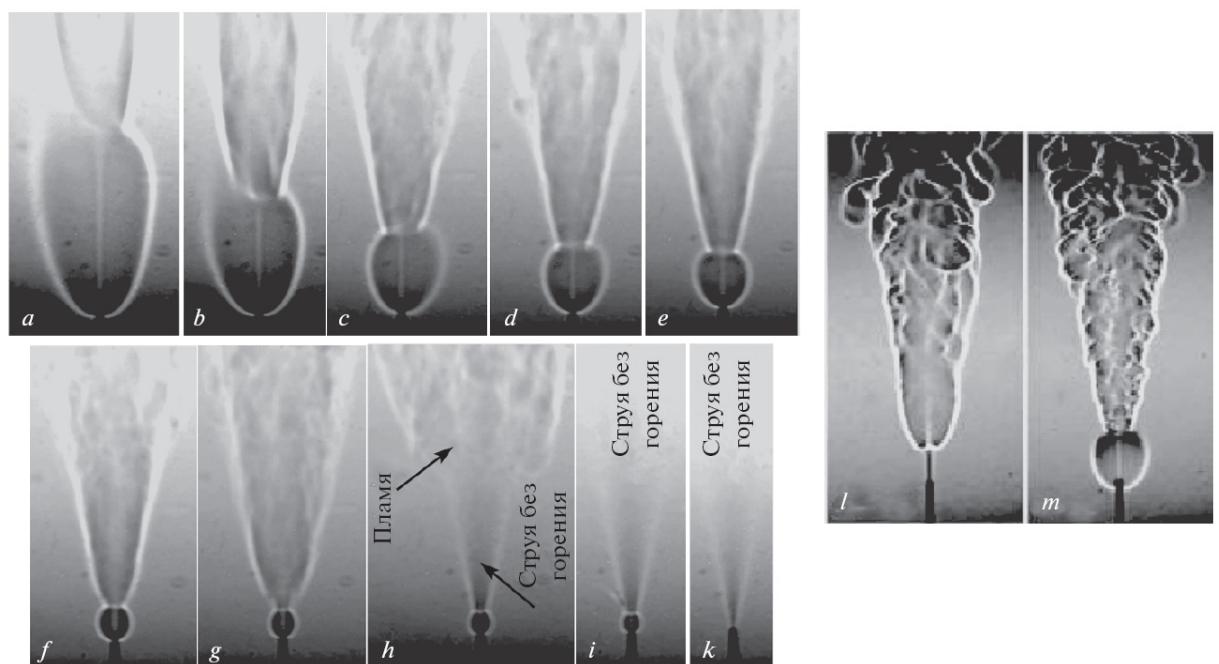


Рисунок 156. Теневые картины диффузионного горения круглой струи водорода в зависимости от скорости истечения струи: (м/с): 306 (a), 357 (b), 408 (c), 459 (d), 510 (e), 561 (f), 612 (g), 663 (h), 765 (i), 816 (k); диаметр выходного сопла $d = 0.5$ мм ($S_{\text{сопла}} = \pi d^2/4 = 0.00196$ см 2), присоединенное пламя. Справа – теневые картины диффузионного горения круглой струи водорода в случае приходящего пламени при поджигании сверху в зависимости от скорости истечения струи: (l – 459 м/с) и присоединенного пламени при поджигании снизу (m – 459 м/с); диаметр сопла $d = 0.5$ мм.

горения турбулентного пламени при увеличении потока водорода оно воспламеняется после снижения скорости истечения водородной струи. Во втором случае (Рисунок 156,к) воспламенение турбулентной микроструи возможно лишь от внешнего источника пламени.

Также изучено горение круглой микроструи водорода в режиме приподнятого пламени, реализуемого путем зажигания турбулентной микроструи водорода сверху, т.е. вдали от среза сопла (Рисунок 156, л). Видно, что приподнятое пламя распространяется лишь на турбулизованный участок струи, тогда как на ламинарном участке горения нет. С ростом скорости струи расстояние от пламени до сопла практически не меняется и составляет примерно на 4 мм (Рисунок 156, л). Однако нужно отметить, что режим горения с приподнятым пламенем является крайне неустойчивым – при небольшом увеличении скорости потока водорода возможен полный срыв (погасание) пламени. Также на Рисунке 156, м показана теневая картина горения микроструи водорода при ее зажигании снизу, т.е. вблизи среза сопла. Видно, что в данной ситуации процесс горения происходит по сценарию, описанному выше, т.е. с наличием сферической области горения в области от сопла до перетяжки.

5.2. Температура металлического микросопла при различной скорости истечения потока H_2

Важной информацией для понимания механизма процессов стабилизации пламени на микросопле является его температурный режим при различных скоростях истечения потока водорода. Эксперимент проводился для тонкостенного металлического сопла из нержавеющей стали с внешним диаметром 0.7 мм, внутренним 0.5 мм, и приваренной к нему контактной сваркой термопарой диаметром 0.05 мм. Детали экспериментальной установки приведены в Главе 2.

Как можно видеть из приведенных на Рисунке 157 данных, температура стенки микросопла при малых скоростях истечения микроструи H_2 находится в пределах 350–500°C, а далее, с ростом скорости истечения микроструи, монотонно уменьшается. Это происходит по двум причинам: 1) увеличение отвода тепла от внутренней стенки трубы микросопла за счет увеличения притекающего через него потока водорода; 2) уменьшение подвода тепла на внешнюю стенку трубы микросопла в результате уменьшения размера ламинарной зоны горения (высоты охвата сопла пламенем) с ростом скорости истечения микроструи водорода.

Таким образом, температурный фактор оказывает существенное влияние на механизм диффузионного горения микроструи водорода, так как область перетяжки пламени всегда находится в районе выхода микроструи из сопла и, соответственно, нагревает выход микросопла. В зависимости от его конфигурации, размеров, материала, теплоемкости и условий охлаждения сам механизм микроструйного горения водорода может существенно изменяться.

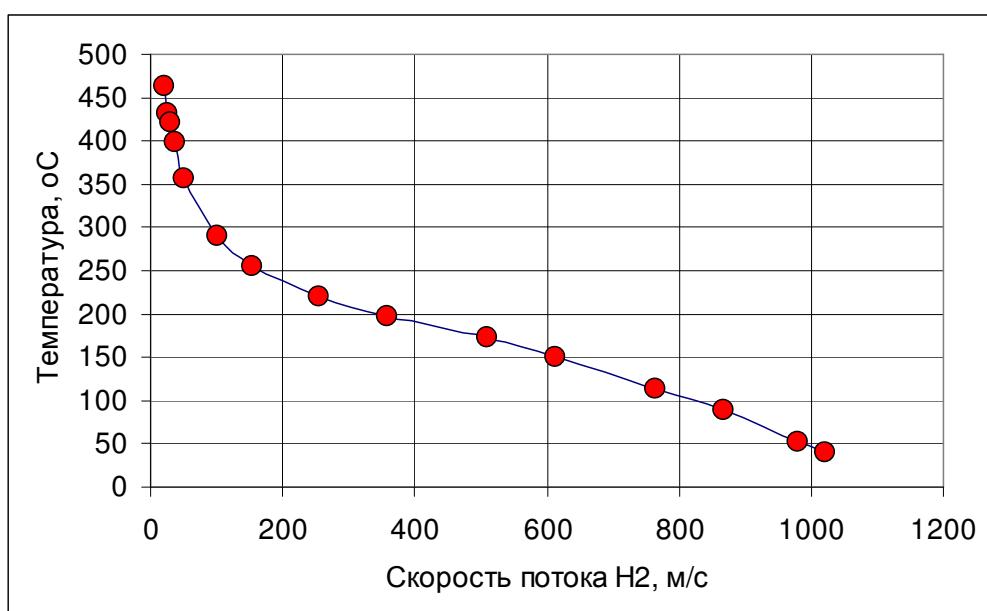


Рисунок 157. Зависимость температуры стенки микросопла с внутренним диаметром 0.5 мм от скорости истечения микроструи водорода.

5.3. Термовая и химическая структура пламени высокоскоростной микроструи H_2 истекающей в воздух из круглого микросопла

Для понимания химических процессов в пламени микроструи водорода экспериментально измерено пространственное распределение основных компонентов (O_2 , H_2 , H_2O и N_2) и температуры в зоне горения при скорости истечения водорода 500 м/с. На Рисунке 155 приведено пространственное распределение концентрации кислорода, которое имеет резкую границу, контур которой повторяет границу градиента плотности газа в пламени, измеренную теневым методом. Можно видеть, что вблизи микросопла граница резкого изменения концентрации кислорода имеет близкую к сферической форму. Характерный диаметр этой зоны (~5 мм) хорошо совпадает с размером зоны, определенным теневым методом. На расстоянии от 0 до ~5 мм вверх от выходного отверстия микросопла существует зона ламинарного течения газа, выше которой высокоскоростная струя водорода, проходя через зону с высоким градиентом плотности, турбулизуется и область горения в этой турбулентной части потока имеет форму перевернутого усеченного конуса с криволинейной боковой границей. Эту турбулизацию отчетливо видно как на теневых фотографиях, так и на поле распределения концентрации кислорода. Турбулентность потока отражается на поле концентрации кислорода (а также других веществ и температуры) по той причине, что при измерении концентрации соединений методом микрозондовой масс-спектрометрии отбор пробы газа происходит в некоторые моменты времени, между которыми граница пламени может перемещаться в пространстве относительно отверстия пробоотборника. Поэтому наибольшие пространственные неоднородности на полях концентраций веществ локализованы в области наибольших локальных градиентов концентрации, в данном случае на границе диффузионного пламени. Как можно видеть из Рисунка 158, концентрация кислорода внутри сферической ламинарной и турбулентной зон горения составляет менее 5% об., что близко к погрешности измерения концентрации кислорода в данных экспериментах. Таким образом, расходование кислорода происходит на внешней границе пламени, внутри пламени концентрация практически не изменяется. Это может свидетельствовать о том, что температура во внутренней части пламени существенно ниже, чем на периферии, что типично для диффузионного горения потока горючего в воздухе.

На Рисунке 159 приведено пространственное распределение концентрации водорода. Как можно видеть, в сферической ламинарной части пламени его концентрация невысока - порядка 6% об. Однако по оси струи концентрация водорода существенно выше и достигает максимума на высоте 7-8 мм от среза микросопла. Это связано с тем, что кварцевый микрозонд

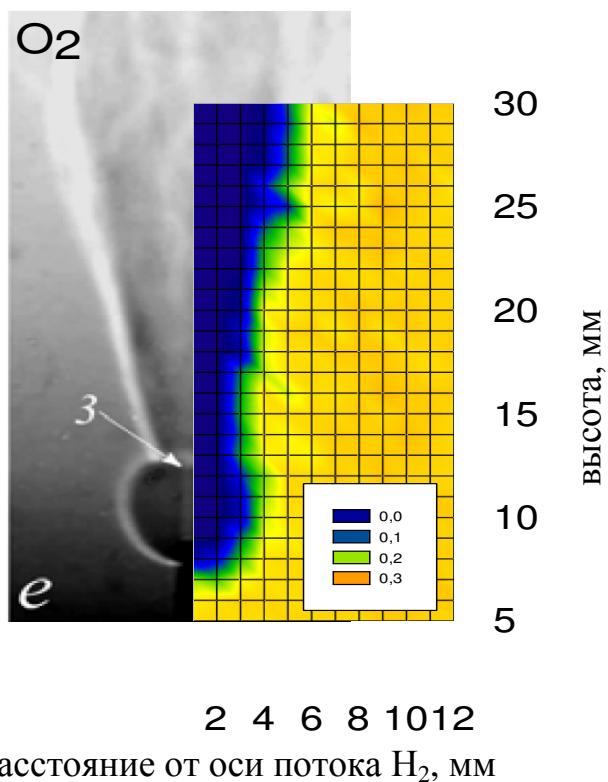


Рисунок 158. Распределение концентрации O_2 при горении круглой микроструи водорода, истекающей из сопла 0.5 мм и скорости потока 500 м/с. Слева – теневая фотография пламени, справа – поле концентраций O_2 .

вносит газодинамические возмущения в поток, которые значительно зависят от скорости набегающего на микрозонд потока газа.

В ламинарной части пламени на некотором расстоянии от его оси скорость газа не очень высока, поэтому возмущения поля течения газа микрозондом немного больше, чем в турбулентной части, где скорость движения газа становится более высокой. Поэтому концентрация водорода в сферической ламинарной части может быть немного занижена по сравнению с действительной величиной именно из-за газодинамического возмущения потоков микрозондом. Этот эффект учтен в оценке относительной погрешности измерения концентрации водорода, которая согласно проведенным калибровочным экспериментам составляет достаточно большую по сравнению с другими газами величину - около 20%. Как известно, при нормальной температуре бедный концентрационный предел распространения водородо-воздушного пламени составляет 4% об., но при повышенных температурах он становится существенно ниже. Таким образом, процесс окисления водорода в области ламинарной части пламени протекает вблизи бедного предела распространения водородо-воздушных смесей. Это качественно объясняет как форму ламинарной зоны горения,

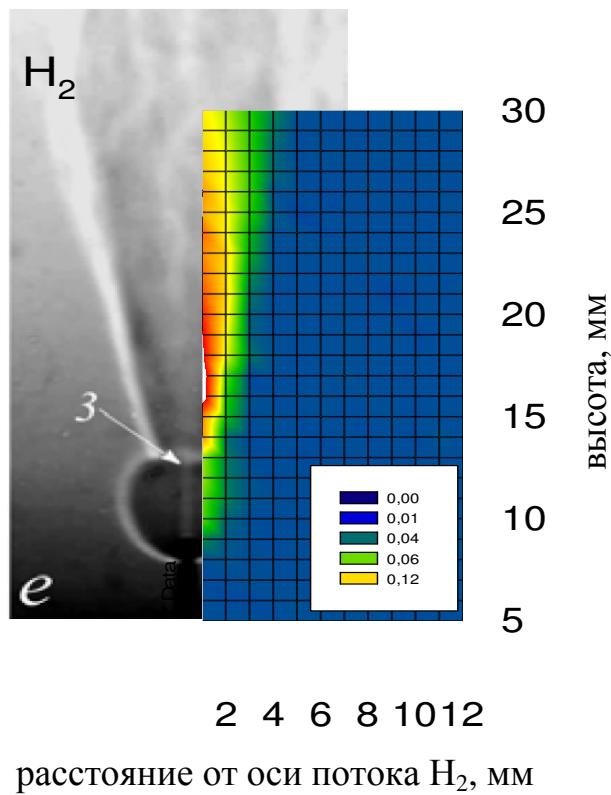


Рисунок 159. Распределение концентрации H_2 при горении круглой микроструи водорода, истекающей из сопла 0.5 мм и скорости потока 500 м/с. Слева – теневая фотография пламени, справа – поле концентраций H_2 .

представляющую собой близкую к сферической или эллипсоидной поверхность, а также уменьшение размеров этой зоны при росте скорости потока микроструи водорода. Водород среди всех газов имеет наибольшую скорость диффузии в воздухе. Струя водорода, истекающая из микросопла в неподвижный воздух, по сути своей является источником водорода, из которого происходит диффузия его молекул в окружающую среду во все направления. Одновременно высокоскоростной поток водорода создает продольное по отношению к оси горелки движение окружающего его воздуха. В результате область, в которой создается концентрация водорода, достаточная для поддержания горения его смеси с воздухом, примерно равноудалена от среза микросопла. При увеличении скорости потока водорода уменьшается время пребывания элементарного объема высокоскоростной струи внутри ламинарной зоны, но вместе с тем увеличивается продольная составляющая скорости окружающего струю водорода потока увлекаемого им воздуха. Конкуренция этих двух процессов – диффузия водорода из центральной части микроструи в перпендикулярном к ее оси направлении и движение увлеченного струей водорода окружающего воздуха в продольном к оси потока направлении обуславливает уменьшение области ламинарного горения при увеличении скорости потока водорода. Также необходимо отметить тот факт, что небольшая концентрация водорода –

около 0.2-0.3% об. - наблюдается в ламинарной зоне пламени ниже уровня среза микросопла. Это свидетельствует о том, что водород диффундирует вдоль оси потока вниз, в результате чего граница пламени расположена ниже среза сопла. Это приводит к значительному нагреву тонкостенной металлической трубки сопла, которое передает это тепло проходящему по нему потоку водорода, т.е. осуществляется рекуперация тепла из пламени в истекающее через микросопло топливо. Рекуперация тепла, как известно, способствует стабилизации процессов горения.

На Рисунке 160 представлено распределение концентрации паров воды в пламени. Вода является продуктом окисления водорода кислородом воздуха, ее молекулярный вес почти в 1.6 раза меньше среднего молекулярного веса воздуха, а также у паров воды более высокий коэффициент диффузии, чем, например, у O_2 . Таким образом, относительно легкие пары воды достаточно интенсивно диффундируют из зоны окисления водорода в окружающий воздух. Можно видеть, что зона образования паров воды хорошо коррелирует с зоной расходования кислорода. Максимальная концентрация паров воды в зоне пламени составляет около 40% об. Это говорит о том, что практически весь кислород в этой зоне прореагировал с водородом с образованием воды, а оставшиеся газы представляют собой смесь азота с небольшим количеством водорода. Также на Рисунке 160 можно видеть, что в ламинарной области пламени ниже уровня среза сопла концентрация паров воды достаточно высокая. Это говорит о том, что

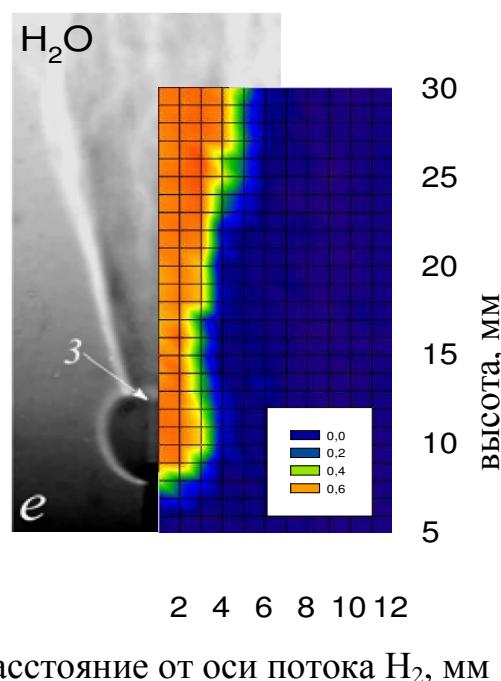


Рисунок 160. Распределение концентрации H_2O при горении круглой микроструи водорода, истекающей из сопла 0.5 мм и скорости потока 500 м/с. Слева – теневая фотография пламени, справа – поле концентраций H_2O .

ламинарная область пламени охватывает трубку микросопла и, таким образом, происходит его нагрев.

На Рисунке 161 представлено пространственное распределение концентрации N_2 в пламени. Как можно видеть, область изменения концентрации N_2 также хорошо согласуется как с результатами теневых измерений структуры пламени, так и с данными измерений концентрации других веществ. Минимальная концентрация азота в ламинарной зоне пламени составляет около 50% об. Таким образом, азот, как инертный газ, достаточно хорошо диффундирует в ламинарную и турбулентную зону горения пламени, за исключением небольшой области вблизи оси потока на высоте примерно 7-9 мм от среза микросопла, где его концентрация уменьшается до ~ 35% об. за счет интенсивного вытеснения потоком водорода, истекающего из микросопла.

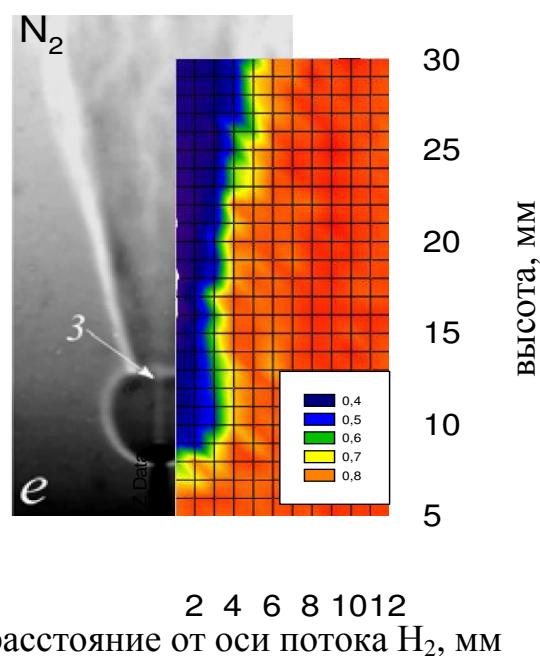
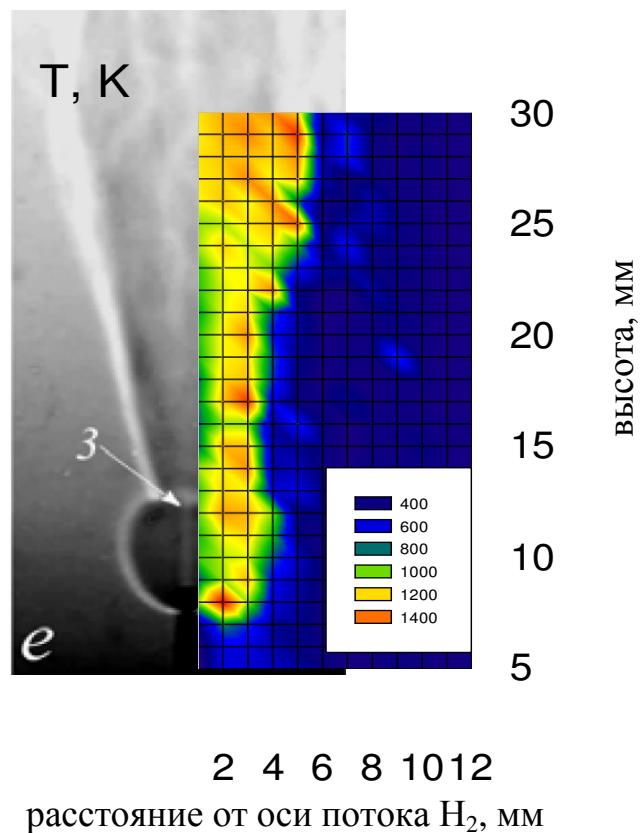


Рисунок 161. Распределение концентрации N_2 при горении круглой микроструи водорода, истекающей из сопла 0.5 мм и скорости потока 500 м/с. Слева – теневая фотография пламени, справа – поле концентраций N_2 .

На Рисунке 162 приведено распределение температуры в пламени микроструи водорода. Принимая во внимание наличие как газодинамических возмущений поля течения газового потока микрозондом, так и тепловых возмущений, поэтому полученные данные по распределению температуры в исследованном пламени носят больше качественный характер. Тем не менее, из представленных на Рисунке 162 данных можно видеть хорошее согласие формы пламени по данным температурных измерений с помощью микрозонда и теневого метода. Можно видеть, что наибольшая величина температуры достигается в периферийной



2 4 6 8 10 12
расстояние от оси потока H_2 , мм

Рисунок 162. Распределение температуры при горении круглой микроструи водорода, истекающей из сопла 0.5 мм и скорости потока 500 м/с. Слева – теневая фотография пламени, справа – поле температуры.

части пламени как в ламинарной, так и в турбулентной зоне горения. Причем локальный максимум температуры наблюдается в ламинарной части пламени на уровне немного ниже уровня среза микросопла. Это согласуется с тем, что интенсивный нагрев микросопла происходит ниже его среза в области контакта пламени с трубкой сопла.

5.4. Влияние добавок инертных и реагирующих газов в водород или в воздух на условия стабилизации пламени высокоскоростной микроструи Н₂ при ее истечении в воздух

Понимание механизма воздействия добавок различных газов в водород или в окружающий воздух представляет интерес с точки зрения определения условий стабилизации пламени при горении микроструй водорода, истекающих в воздух, а значит, дает возможность целенаправленно управлять процессом горения в таких системах. Вводимые в водород или в воздух добавки веществ можно условно разделить на две основные категории: 1) реагирующие; 2) инертные. Реагирующие добавки, в свою очередь, можно разделить также на три категории: а) топливные; б) окислительные; в) ингибиторы горения. Для некоторых добавок также возможно их отнесение сразу к 2-м вышеуказанным категориям. Далее представлены результаты экспериментов по изучению особенностей горения микроструй водорода с некоторыми добавками из этих категорий.

5.4.1. Диффузионное горение микроструи смеси водорода и метана

Экспериментальные исследования горения смеси горючих газов (водород/метан) проведены с использованием теневой методики, позволяющей более детально рассмотреть структуру и характеристики развития пламени. Измерения проведены для смесей водорода с метаном в различном соотношении. Эксперименты проводились для следующих расходов (скоростей истечения) смесей: $Q_{общ.} = 20 \text{ см}^3/\text{с}$ ($U_{струи} = 102 \text{ м/с}$), $Q_{общ.} = 40 \text{ см}^3/\text{с}$ ($U_{струи} = 204 \text{ м/с}$), $Q_{общ.} = 60 \text{ см}^3/\text{с}$ ($U_{струи} = 306 \text{ м/с}$), $Q_{общ.} = 80 \text{ см}^3/\text{с}$ ($U_{струи} = 408 \text{ м/с}$), $Q_{общ.} = 100 \text{ см}^3/\text{с}$ ($U_{струи} = 510 \text{ м/с}$). Температура газов и окружающего воздуха в данных экспериментах составляла $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Далее приведены результаты для экспериментов при скорости истечения топливных смесей 102, 204 и 510 м/с, так как в пределах этого диапазона величин скорости потоков наблюдаются аналогичные результаты.

На Рисунке 163 представлены результаты теневой визуализации пламени при общем расходе $Q_{общ.} = 20 \text{ см}^3/\text{с}$ ($U_{струи} = 102 \text{ м/с}$). На этом рисунке можно отчетливо наблюдать ламинарную струю и ламинарное пламя во всем диапазоне соотношений водород/метан, появление области перетяжки пламени наблюдается лишь при доле CH₄ в смеси 70-75% об. Прекращение горения смеси водород/метан происходит при доле CH₄ в смеси выше 80% об.

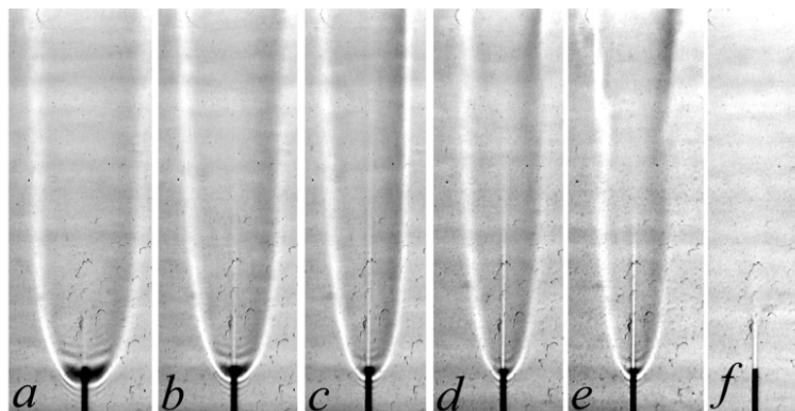


Рисунок 163. Теневые картины диффузионного горения круглой микроструи смеси H_2+CH_4 в зависимости от объемной доли CH_4 (а – 0%, б – 25%, в – 50%, г – 70 %, д – 75 %, е – 80%) при скорости истечения струи $U_{струи} = 102$ м/с, диаметр сопла $d = 0.5$ мм.

На Рисунке 164 представлены результаты теневой визуализации пламени при общем расходе смеси $Q_{общ.} = 40$ см³/с ($U_{струи} = 204$ м/с). На этом рисунке можно наблюдать ламинарную струю, а также как ламинарное, так и турбулентное пламя во всем диапазоне соотношений водорода с метаном. Появление области перетяжки пламени наблюдается при концентрации CH_4 в смеси 12.5% об. и она сохраняется в широком диапазоне соотношения водород/метан (12.5-60% об. CH_4). Видно, что размер области перетяжки пламени с уменьшением соотношения водород/метан также уменьшается, как и в ситуациях, исследованных ранее в работах [207, 209, 211, 306, 307] в случае роста скорости истечения микроструи. Другой важный аспект связан с отрывом турбулентного пламени от среза сопла, но с сохранением процесса горения в области перетяжки пламени (при доле CH_4 в смеси 50-60% об.). С другой стороны, однако, в очень узком диапазоне соотношений водорода с метаном (при доле CH_4 в смеси ≈60% об.) можно наблюдать как отрыв турбулентного пламени с горением в

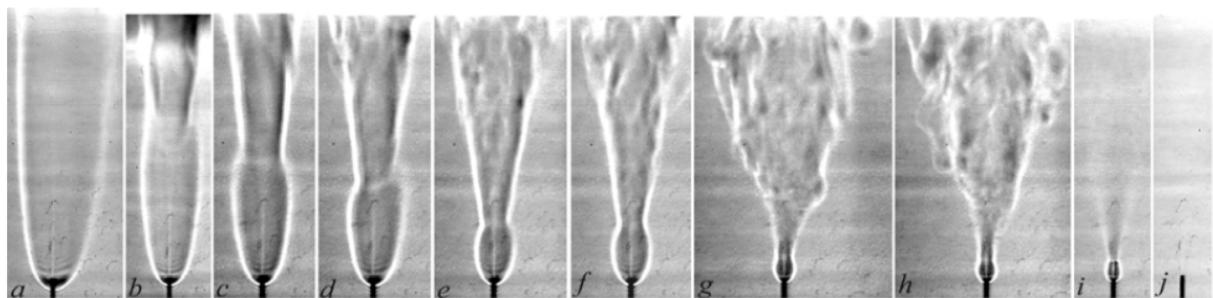


Рисунок 164. Теневые картины диффузионного горения круглой микроструи смеси H_2+CH_4 в зависимости от объемной доли CH_4 в ней (а – 0%, б – 12,5%, в – 25%, г – 27 %, д – 36 %, е – 38%, ж – 50%, з – 60%, и – 62, ж – 63%) при скорости истечения струи $U_{струи} = 204$ м/с, диаметр сопла $d = 0.5$ мм.

области перетяжки пламени (Рисунок 164, h), так и прекращение горения турбулентной струи с сохранением горения в области перетяжки пламени при небольшом увеличении скорости потока (Рисунок 164, i) и, наконец, общее прекращение горения микроструи смеси водород/метан (Рисунок 164, j).

На Рисунке 165 представлены результаты теневой визуализации пламени при общем расходе смеси $Q_{\text{общ.}} = 100 \text{ см}^3/\text{с}$ ($U_{\text{струи}} = 510 \text{ м/с}$). На этом рисунке в диапазоне объемной доли CH_4 в смеси 5-15% об. можно наблюдать ламинарную струю топливной смеси, которую окружает ламинарное пламя, а далее вниз по потоку существует турбулентное пламя. При этой скорости истечения микроструи область перетяжки пламени формируется уже для пламени чистого водорода (Рисунок 165, a) и сохраняется при добавке в него метана до 20% об. Видно, что размер области перетяжки пламени с увеличением концентрации метана в смеси также уменьшается. При доле CH_4 в смеси более 20% об. происходит отрыв турбулентного пламени при сохранении горения в области перетяжки пламени (Рисунок 165, e) а затем происходит общее прекращение горения микроструи смеси водород/метан (Рисунок 165, f). Таким образом, эксперименты показали, что диффузионное горение микроструи смеси водород/метан сопровождается появлением области перетяжки пламени, как и в случае горения чисто водородной микроструи [207, 209, 211, 306, 307]. С другой стороны, продемонстрировано, что с ростом доли метана при диффузионном горении микроструи смеси водород/метан и с ростом скорости истечения микроструи размер области перетяжки пламени уменьшается, как и в случае горения чисто водородной микроструи при увеличении скорости ее истечения. В целом, механизм и характеристики развития пламени при диффузионном горении микроструи смеси водорода с метаном такой же, как и для чистого H_2 .

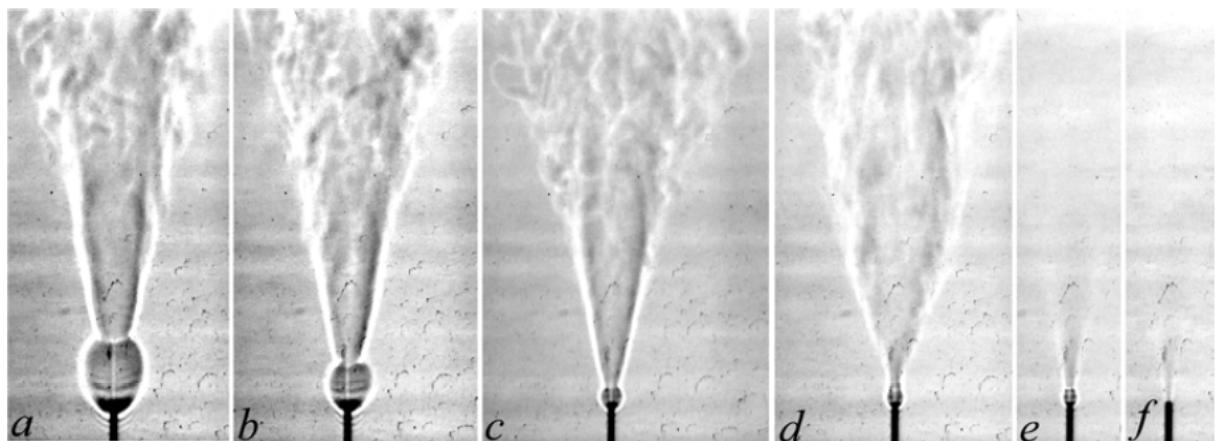


Рисунок 165. Теневые картины диффузионного горения круглой микроструи смеси H_2+CH_4 в зависимости от объемной доли CH_4 в смеси (а – 0%, б – 5%, в – 10 %, г – 15%, д – 20%, е – 22%) при скорости истечения струи $U_{\text{струи}} = 510 \text{ м/с}$, диаметр сопла $d = 0.5 \text{ мм}$.

5.4.2. Диффузионное горение микроструи смеси водорода и гелия

Экспериментальные исследования горения смеси водорода (H_2) и гелия (He) представлены на Рисунке 166. Гелий является негорючим инертным газом, имеющим наиболее близкий к водороду молекулярный вес. Как можно видеть из представленных на Рисунке 166 теневых фотографий, в диапазоне объемной доли He в смеси 0-50% об. и диапазоне скорости истечения микроструи 255-663 м/с можно отчетливо наблюдать наличие области перетяжки пламени, ламинарную струю топливной смеси и ламинарное пламя в области перетяжки пламени, узкую область резкого изменения градиента плотности на выходе струи из области перетяжки пламени, преодолевая который микроструя и пламя становятся турбулентными.

С ростом скорости истечения струи и соответственно с уменьшением доли водорода и ростом доли гелия в смеси водород/гелий, размер области перетяжки пламени уменьшается. Таким образом, механизм и характеристики развития микроструи смеси водород/гелий при ее диффузионном горении схожи с горением смеси водород/метан (Раздел 5.4.1.) и с горением чистого водорода, описанном в работах [207, 209, 211, 306, 307].

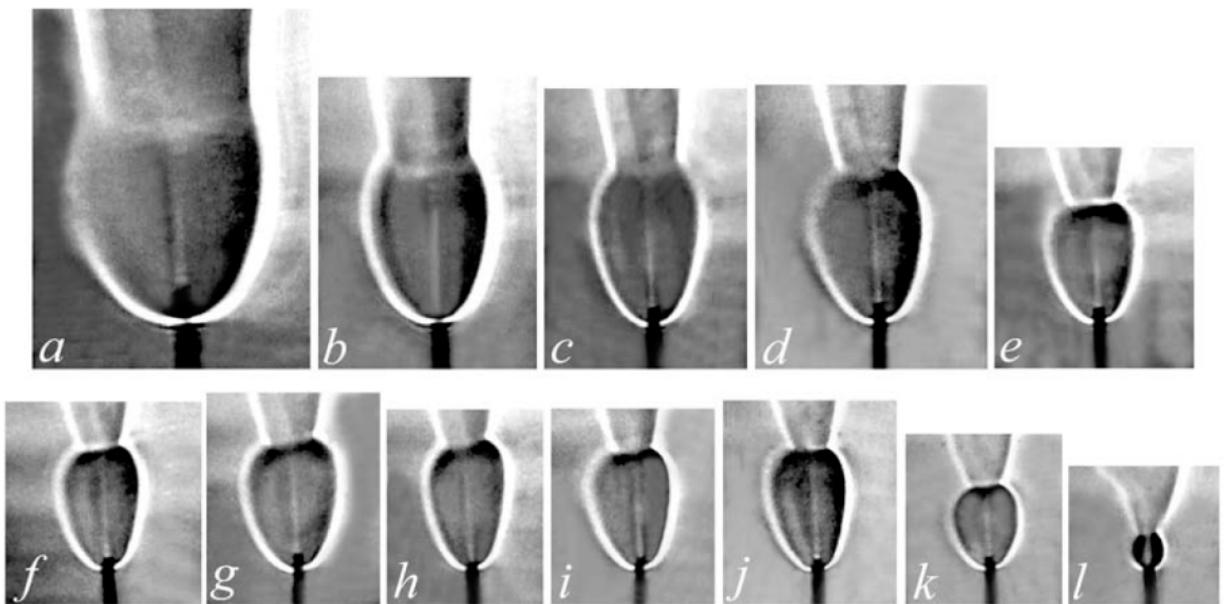


Рисунок 166. Теневые картины области перетяжки пламени при диффузионном горении круглой микроструи смеси H_2+He в зависимости от объемной доли He в смеси (a – 0%; b – 23%; c – 30,3%; d – 28,6%; e – 35,2%; f – 45,7%; g – 35,9%; h – 48,2%; i – 31,8%; j – 50,5%; k – 34,0%; l – 3,85%), и скорости струи $U_{струи}$, м/с (255, 332, 337, 357, 362, 469, 398, 423, 449, 505, 541, 663 соответственно), диаметр сопла $d = 0.5$ мм

5.4.3. Диффузионное горение микроструи смеси водорода и азота

Экспериментальные исследования горения смеси горючего газа водорода (H_2) с азотом (N_2) проведены путем записи видимого изображения пламени микроструи этой смеси с помощью цифровой видеокамеры. Азот является негорючим инертным газом, имеющим молекулярный вес, близкий к среднему молекулярному весу воздуха. Изображения пламени микроструи смеси водород+азот представлены на Рисунке 167. В исследованном диапазоне соотношения водород/азот и скорости истечения микроструи можно отчетливо наблюдать наличие области перетяжки пламени, как и в ситуациях, описанных выше и в работах [207, 209, 211, 306, 307].

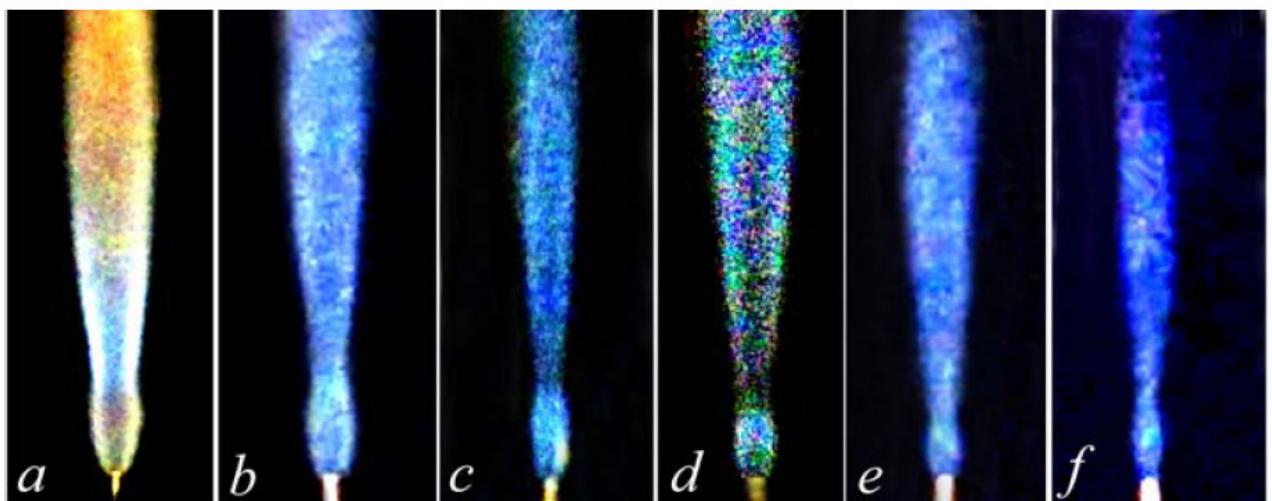


Рисунок 167. Фотографии диффузионного горения круглой микроструи смеси H_2+N_2 в зависимости от объемной доли N_2 в смеси (a – 0%; b – 22%; c – 23%; d – 25%; e – 32%; f – 48%) и скорости струи $U_{струи}$, м/с (255, 326, 332, 342, 316, 296 соответственно). Диаметр сопла $d = 0.5$ мм.

Во всем изученном диапазоне соотношений водород/азот наблюдается появление области перетяжки пламени, аналогично случаю горения микроструи чистого водорода. С ростом скорости истечения струи и, соответственно, с уменьшением доли водорода и ростом доли азота в смеси водород+азот, размер области перетяжки пламени уменьшается. Таким образом, механизм и характеристики развития микроструи смеси водород+азот при ее диффузионном горении остаются такими же, как и в ситуации диффузионного горения смеси газов водород+метан, водород+гелий, изложенных выше, и в аналогичном процессе горения чистого водорода.

5.4.4. Диффузионное горение микроструи смеси водорода и кислорода

На Рисунке 168 показаны теневые картины диффузионного горения круглой микроструи чистого водорода (а) и его смеси с кислородом при постепенном увеличении доли кислорода в ней (b–f) для скорости истечения микроструи $U_0 = 306$ м/с. Из Рисунка 168 а видно, что развитие пламени в ситуации горения микроструи чистого водорода связано с возникновением области перетяжки пламени, характеристики развития которой с ростом скорости истечения струи были детально представлены ранее в работах [207, 209, 211, 306, 307]. Однако совершенно иная ситуация наблюдается при горении микроструи смеси H_2+O_2 . На Рисунке 168 можно видеть, что с ростом доли кислорода в смеси меняются форма и размеры области перетяжки пламени.

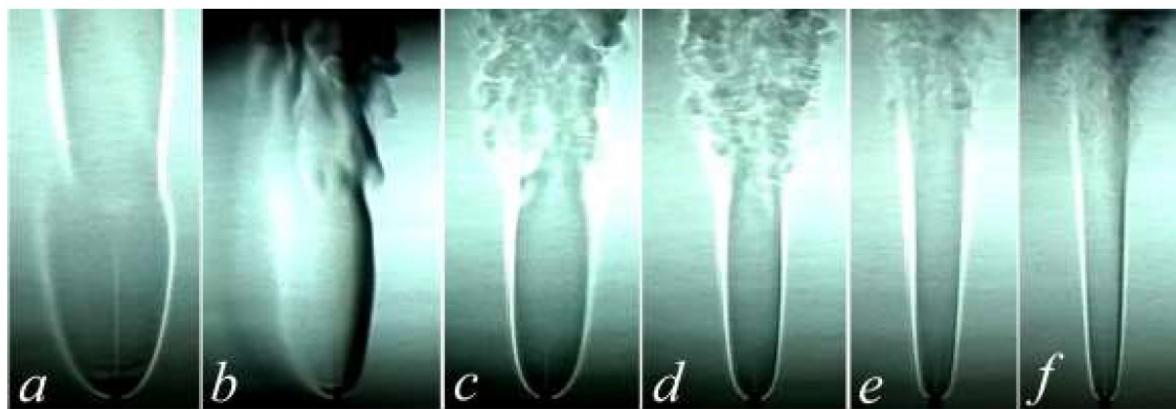


Рисунок 168. Теневые картины горения чистого водорода (а) и его смеси с кислородом (b–f), истекающих со скоростью 306 м/с из круглого микросопла диаметром 0.5 мм. Объемная доля O_2 в смеси: а – 0%; б – 8%; в – 17%; г – 25%; д – 33%; е – 42%, срыв пламени при объемной доле O_2 в смеси $\geq 50\%$.

Диаметр сопла $d = 0.5$ мм.

С ростом доли кислорода в смеси форма этой области трансформируется из сферической в цилиндрическую, она удлиняется в вертикальном направлении и сжимается в горизонтальном. Микроструя и пламя в области перетяжки пламени имеют ламинарный характер течения, однако после преодоления узкой области градиента плотности газа она становится турбулентной. Срыв пламени, т. е. прекращение горения смеси газов, происходит при доле кислорода в смеси $O_2 \geq 50\%$. На Рисунке 169 показаны график зависимости размера области перетяжки пламени (l/d) от роста доли кислорода в смеси, а также диаграммы нарастания доли кислорода в смеси. Видно, что с ростом доли кислорода в смеси размер (длина) области перетяжки пламени увеличивается. Данный факт контрастирует, например, с фактом уменьшения размера области перетяжки пламени с ростом скорости истечения микроструи при горении чистого водорода [207, 209, 211, 306, 307], хотя в

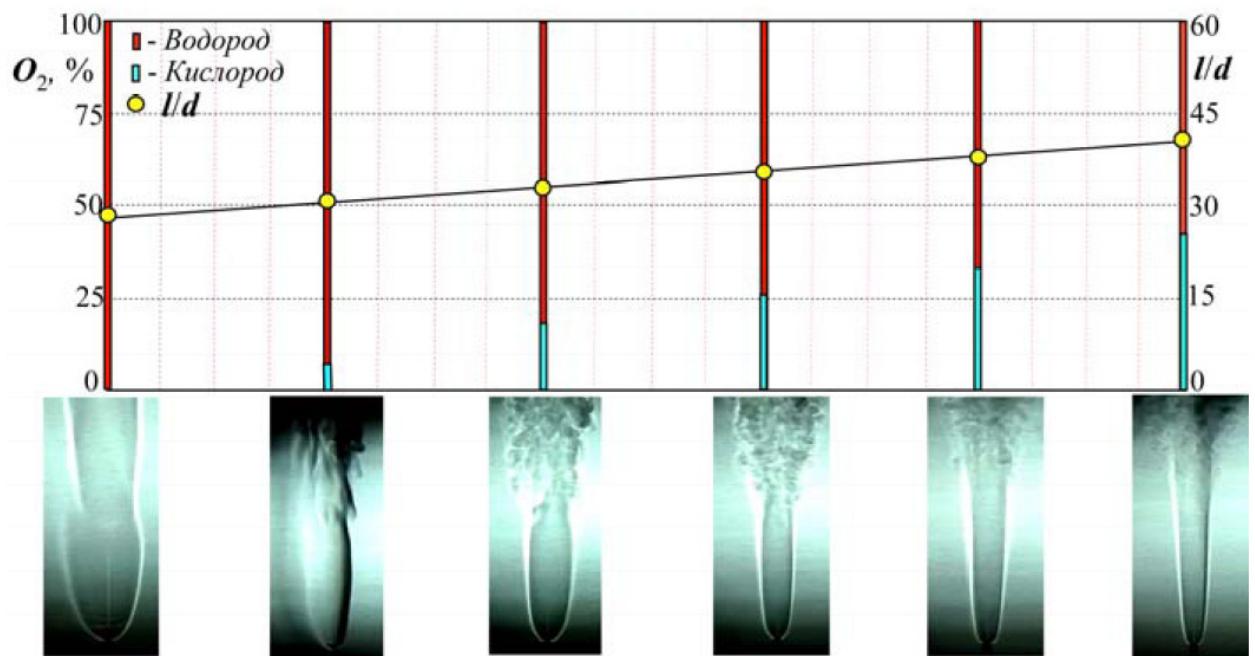


Рисунок 169. График изменения размера (l/d) и формы (от сферической к цилиндрической) области перетяжки пламени в зависимости от доли кислорода в смеси H_2+O_2 при скорости истечения круглой микроструи $U_0 = 306$ м/с и теневые картины процесса горения. Диаметр сопла $d = 0.5$ мм.

данном случае зависимость связана не со скоростью истечения микроструи, а с изменением доли кислорода в смеси газов.

На Рисунке 170 показаны теневые картины горения круглой микроструи смеси H_2+O_2 при увеличении доли кислорода в ней (a–g) для скорости истечения микроструи $U_0 = 663$ м/с. На Рисунке 170 видно, что развитие пламени в ситуации горения микроструи смеси водорода с кислородом связано с возникновением области перетяжки пламени, как и в предыдущих случаях. Однако в данной ситуации область перетяжки пламени сохраняет свою сферическую форму и уменьшается в размере с ростом доли кислорода в смеси вплоть до $O_2 = 15\% \text{ об.}$

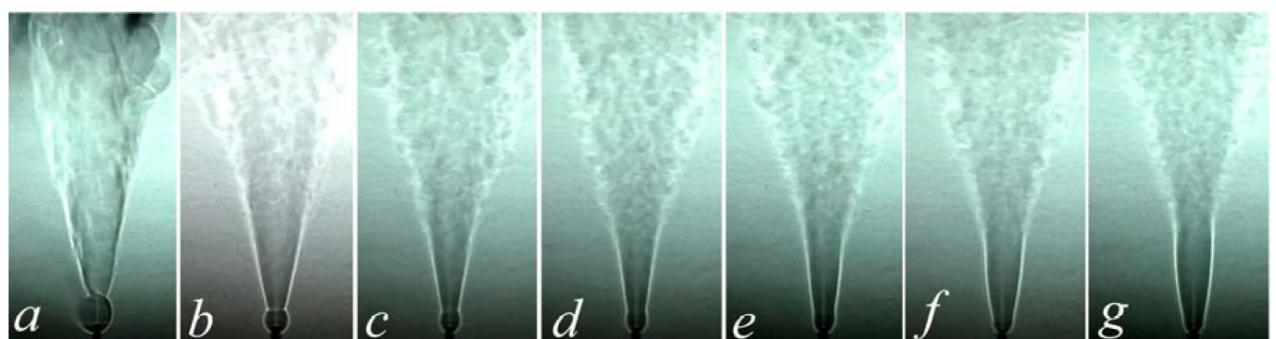


Рисунок 170. Теневые картины горения смеси H_2+O_2 , истекающей со скоростью 663 м/с из круглого микросопла диаметром 0.5 мм. Объемная доля O_2 в смеси: a – 4%; b – 8%; c – 12%; d – 15%; e – 19%; f – 23%; g – 27%.

Однако с дальнейшим ростом доли кислорода в смеси выше указанной концентрации, форма этой области из сферической трансформируется в цилиндрическую, она удлиняется (по вертикали) и сжимается (по горизонтали). Таким образом, с ростом скорости истечения микроструи можно наблюдать трансформацию формы области перетяжки пламени из сферической к цилиндрической. Причем размер этой области уменьшается (сферическая форма), и растет (цилиндрическая форма) с ростом доли кислорода в смеси и скорости истечения микроструи. Наглядно данный процесс представлен на Рисунке 171, на котором показан график зависимости размера области перетяжки пламени (l/d) от роста доли кислорода в смеси, а также диаграмма нарастания доли кислорода в смеси. На Рисунке 171 видно, что с ростом доли кислорода в смеси уменьшается размер области перетяжки пламени сферической формы и растет размер (длина) области перетяжки пламени цилиндрической формы. Срыв пламени, т.е. прекращение горения смеси газов для скорости истечения микроструи $U_0 = 663$ м/с, происходит при доле кислорода в смеси $O_2 = 27\%$ об.

Очень важным обстоятельством при горении как микроструи чистого водорода, так и его смеси с кислородом является температурный фактор. В случае присоединенного пламени оно охватывает значительную область выхода микросопла и, соответственно, нагревает его. Данные по температуре микросопла и температуре внутри самого пламени детально представлены в работе [308]. На Рисунке 172 представлены графики зависимости температуры микросопла при горении чистого водорода и его смеси с кислородом от доли кислорода в смеси и скорости истечения микроструи. Из Рисунка 172 видно, что с ростом скорости истечения микроструи (при фиксированной доле кислорода в смеси) температура нагрева выхода микросопла уменьшается.

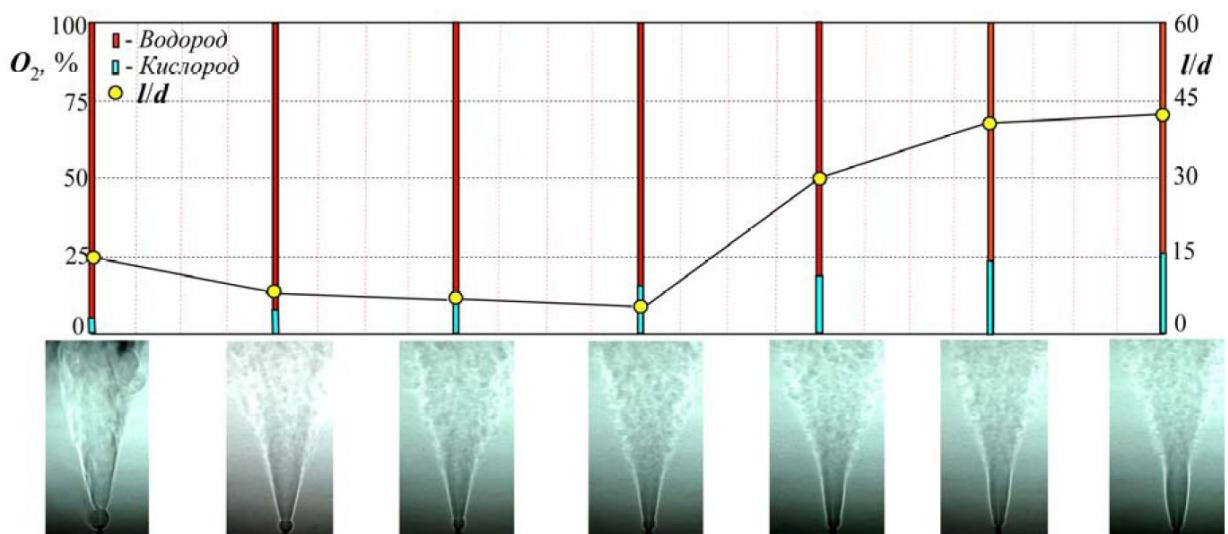


Рисунок 171. Зависимость размера (l/d) и формы (от сферической к цилиндрической) области перетяжки пламени от доли кислорода в смеси H_2+O_2 при скорости истечения круглой микроструи $U_0 = 663$ м/с и тепловые картины процесса горения.

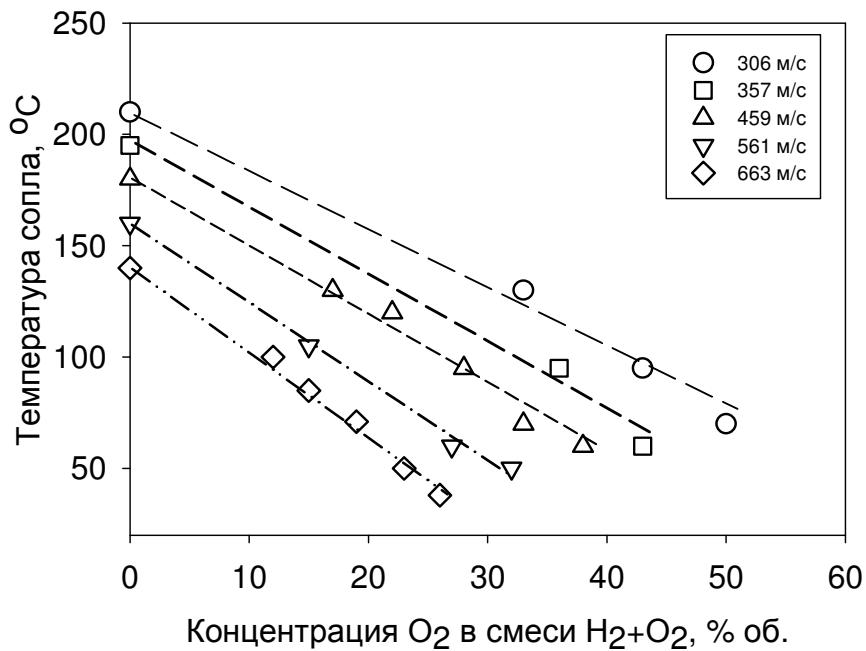


Рисунок 172. Зависимость температуры микросопла (диаметр 0.5 мм) при горении микроструи смеси H_2+O_2 от доли кислорода в смеси и скорости истечения струи смеси.

На Рисунке 173 представлен график зависимости температуры микросопла от изменения длины области охвата пламенем выхода микросопла ($\delta/d_{\text{сопла}}$). Отчетливо видно, что зависимость

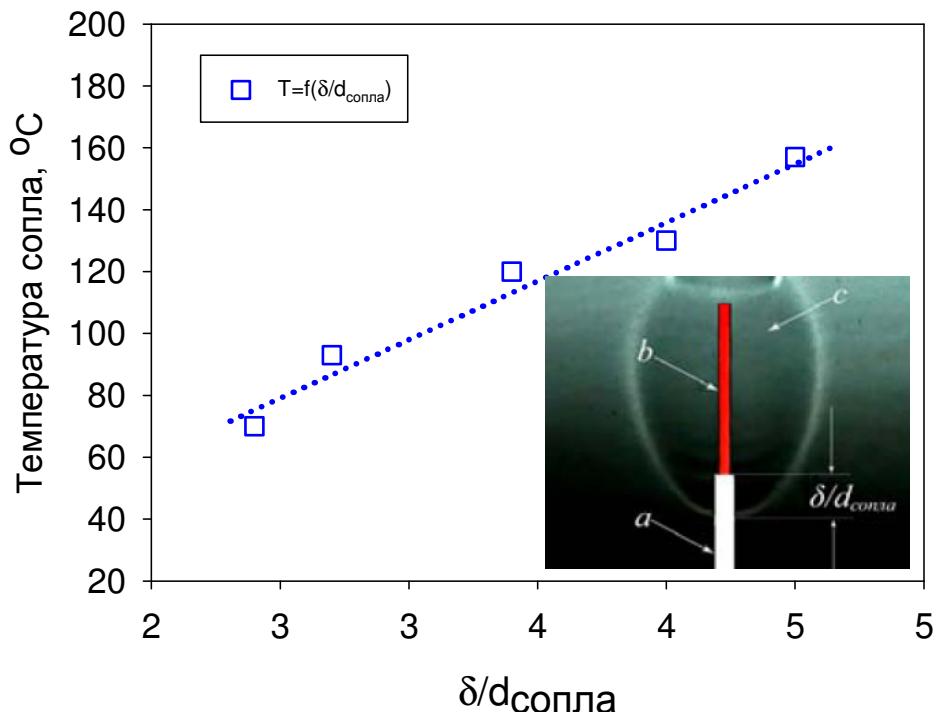


Рисунок 173. Зависимости температуры микросопла от длины ($\delta/d_{\text{сопла}}$) области охвата пламенем выхода микросопла при горении смеси H_2+O_2 : а — микросопло; б — ламинарная микроструя; в — область перетяжки пламени; $U_0 = 459$ м/с. Диаметр сопла 0.5 мм.

$T=f(\delta/d_{\text{сопла}})$ прямая, а представленные на Рисунке 172 зависимости $T=f([O_2])$ – обратные, т.е. температура выхода микросопла, а соответственно и самой микроструи, уменьшается с ростом доли O_2 в смеси и увеличивается с ростом длины области охвата пламенем выхода микросопла ($\delta/d_{\text{сопла}}$).

5.4.5. Сравнение эффекта добавок различных газов в водород или в воздух на условия отрыва диффузионного пламени высокоскоростной микроструи топлива

Результаты измерений скорости микроструи смеси H_2 +добавка в момент отрыва пламени от объемной концентрации добавок CF_3Br , триметилfosфат (ТМФ), He , N_2 , Ar , CO_2 , CH_4 , O_2 показаны на Рисунке 174. Все эти газы имеют различную природу - и представляют инертные, горючие, ингибирующие горение газы, или окислитель - кислород. Приведенные данные были получены при температурах топливной смеси $\sim 90^\circ C$ и воздуха $\sim 86^\circ C$. Эти условия были выбраны для того, чтобы в одинаковых условиях сравнить полученные результаты для всех изученных в этой части работы добавок, а также исключить конденсацию паров ТМФ внутри установки.

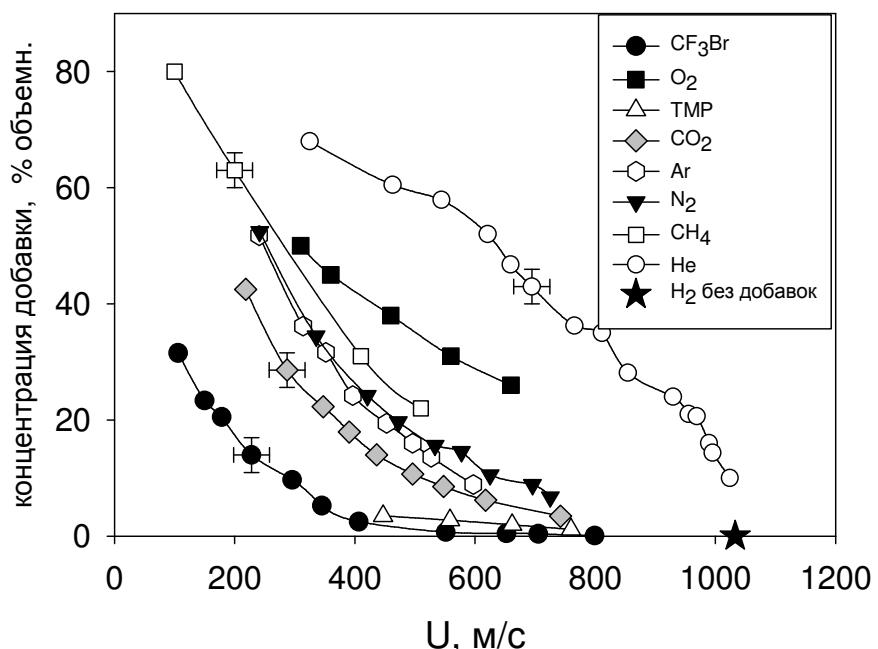


Рисунок 174. Зависимость объемной концентрации добавок CF_3Br , ТМФ, He , N_2 , Ar , CO_2 , CH_4 , O_2 в смеси с H_2 от скорости микроструи этой смеси (U_0) в момент отрыва пламени от среза сопла.

Как можно видеть из Рисунка 174, введение добавок любых из вышеперечисленных газов в поток H₂ приводит к уменьшению скорости потока, при котором происходит отрыв пламени от среза микросопла.

Приведенные на Рисунке 174 данные позволяют ранжировать исследованные вещества в порядке величины их эффекта (величины концентрации добавки при которой происходит отрыв пламени при фиксированной скорости потока истекающей из микросопла смеси) на условия отрыва пламени следующим образом:



Если предположить, что эффективность добавок зависит от их молекулярной массы, то для исследованных веществ этот ряд можно представить следующим образом:



Как видно, исключением для представленной закономерности является только O₂. Так как кислород, в отличие от всех других исследованных добавок, является окислителем, то возможно это способствует дополнительной стабилизации пламени. По этой причине зависимость для O₂ немного отклоняется от общей закономерности изменения эффективности добавки от ее молекулярной массы. Также обращает на себя внимание то, что для He характер зависимости качественно отличается от всех других кривых, особенно при высокой скорости потока смеси H₂+добавка. Видно, что при небольших концентрациях добавки He (10-20% об.) он слабо уменьшает скорость отрыва пламени по сравнению с величиной, измеренной для чистого H₂, составляющей 1033±20 м/с. Добавки TMF и CF₃Br при высоких скоростях потока смеси H₂+добавка даже в небольшой концентрации приводят к очень сильному уменьшению величины скорости отрыва пламени. Как хорошо известно из литературы, а также из представленных в предыдущих главах результатов, TMF и CF₃Br являются эффективными ингибиторами горения, влияющими на химию и кинетику процессов окисления различных топлив [3, 4, 89]. Поэтому представляет интерес, насколько существенным может быть вклад физических и химических процессов в эффект снижения скорости отрыва пламени микроструи водорода при введении в него добавок TMF и CF₃Br. В упрощенном случае условия отрыва диффузационного пламени могут рассматриваться в терминах так называемого «ведущего края тройного пламени». Для этой конфигурации диффузационного пламени градиенты концентрации и скорости вблизи среза микросопла оказывают влияние на распространение пламени вдоль области, которая соответствует составу газовой смеси с максимальной скоростью горения, что непосредственно связано с условиями отрыва пламени. Структура и скорость распространения тройных пламен в системе H₂-воздух ранее исследовалась прямым численным моделированием (2D) с использованием детальных химико-кинетических механизмов окисления [309, 310]. Результаты такого моделирования качественно согласуются с выводами упрощенного подхода

для рассмотрения условий отрыва пламени. Схема, иллюстрирующая условия стабилизации и отрыва пламени микроструи водорода, приведена на Рисунке 175.

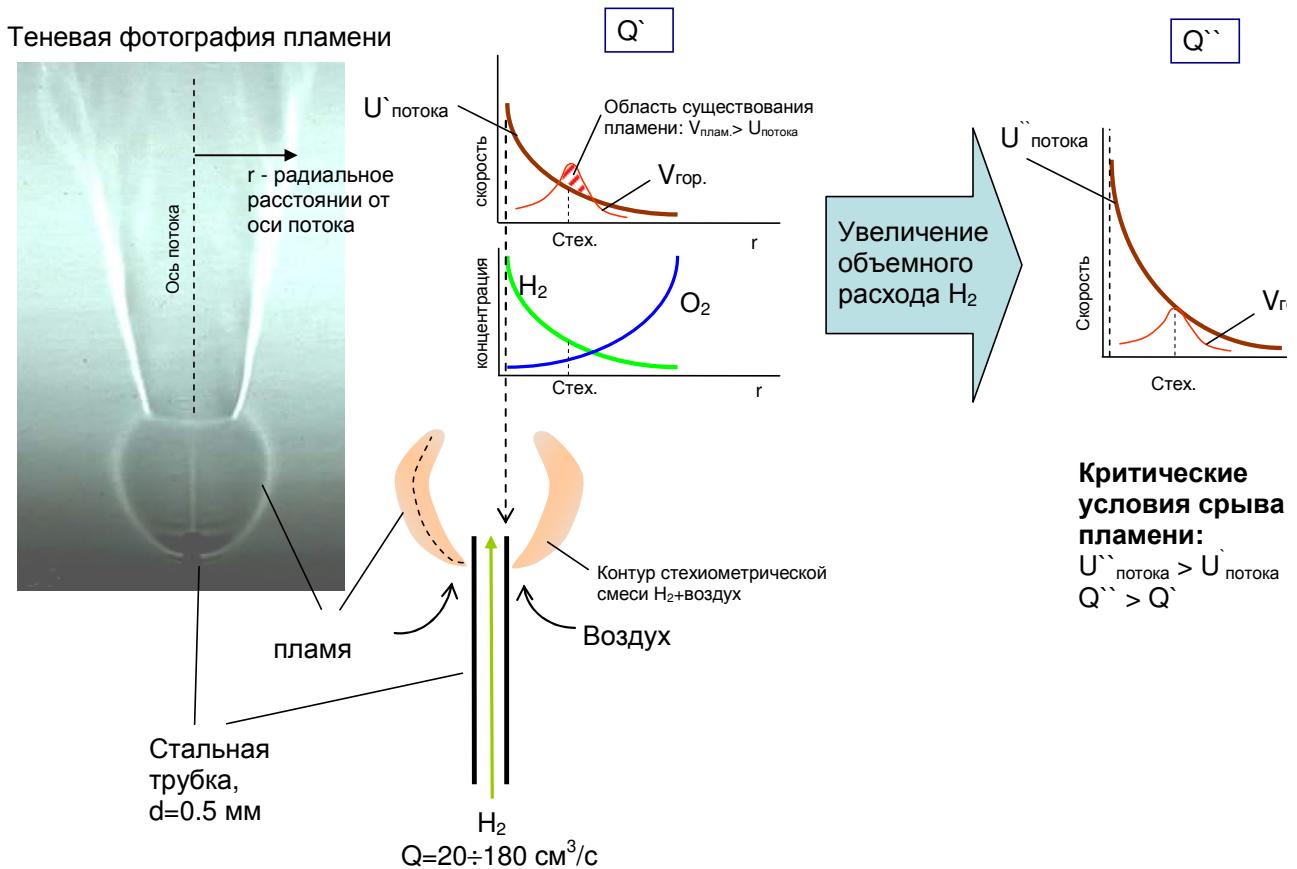


Рисунок 175. Схема, иллюстрирующая условия стабилизации высокоскоростной микроструи водорода, истекающего из круглого микросопла в воздух, и срыва пламени при увеличении скорости потока водорода.

Таким образом, условия отрыва диффузионного пламени от сопла определяются локальной скоростью газа вблизи его среза и условиями смешения горючего с окислителем на границе их потоков. Поэтому одной из определяющих характеристик условий отрыва пламени является кинетическая энергия истекающего из сопла газового потока, передаваемая вовлекаемому в область горения окружающему воздуху. Очевидно, что чем выше кинетическая энергия микроструи смеси $H_2+добавка$, тем выше локальная скорость газовой смеси в области «ведущего края тройного пламени» и тем ближе условия к критическим условиям отрыва пламени. Кинетическая энергия газового потока пропорциональна $M_r^*U^2$, где M_r - средняя молекулярная масса газовой смеси, U – скорость газовой смеси на выходе из сопла. Таким образом, можно предположить, что в случае существования связи между скоростью потока и его молекулярной массой при фиксированной кинетической энергии потока, должно выполняться соотношение $U \sim 1/M_r^{0.5}$. На Рисунке 176 представлена зависимость параметра $1/M_r^{0.5}$ от U для смесей $H_2+добавка$ при отрыве пламени от сопла.

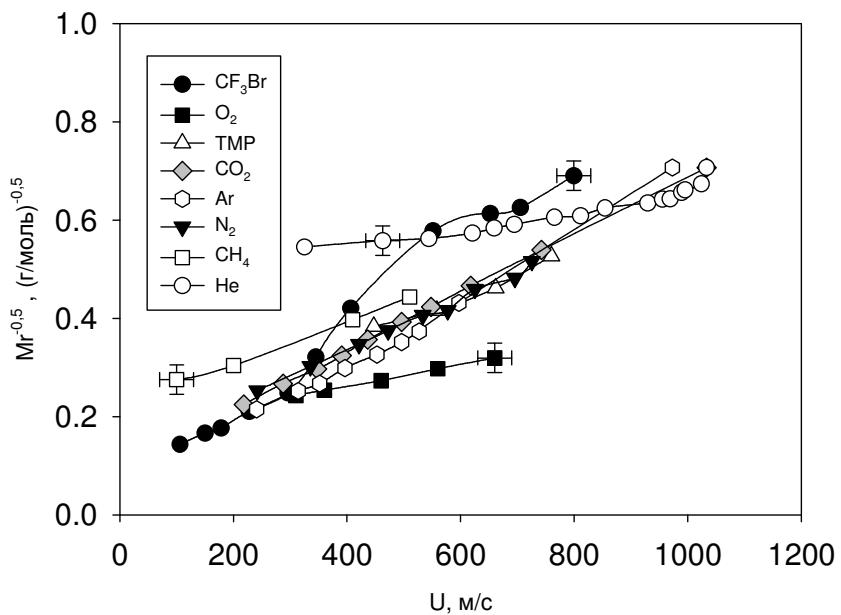


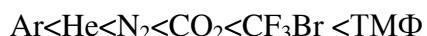
Рисунок 176. Зависимость параметра $1/M_r^{0.5}$ в смесях H_2 с различной концентрацией добавок от скорости микроструи этих смесей (U) в момент отрыва пламени от сопла.

Как можно видеть, представленные в этих координатах зависимости $1/M_r^{0.5}$ от U для CO_2 , N_2 и Ar имеют практически линейный характер и совпадают между собой в переделах ошибки эксперимента. Также видно, что наклон кривых для O_2 , He , CH_4 заметно отличается от наклона кривых для CO_2 , N_2 и Ar . Зависимость для CF_3Br имеет сложный характер – при высоких концентрациях его добавки она совпадает с результатами для CO_2 , N_2 и Ar , а при более низких концентрациях (<10%) наблюдается некоторое расхождение. Важно отметить, что для ТМФ значения параметра $1/M_r^{0.5}$ в диапазоне скоростей потока смеси H_2 +добавка 450-760 м/с с хорошей точностью также совпадают с данными для CO_2 , N_2 и Ar . Так как CO_2 , N_2 и Ar являются химически инертными добавками и действуют на условия отрыва пламени в основном за счет эффекта разбавления и изменения теплофизических параметров горючей смеси, то подобное совпадение данных для ТМФ с данными для CO_2 , N_2 и Ar может быть трактовано как отсутствие химического эффекта добавки ТМФ на процесс горения H_2 . С другой стороны, H_2 является основным компонентом горючей смеси и имеет значительно более высокие значения коэффициента диффузии, чем большинство исследованных в данной работе газообразных добавок. Поэтому можно предположить, что концентрация добавок с относительно высокой молекулярной массой в области «ведущего края тройного пламени» достаточно мала из-за их низкого коэффициента диффузии, чтобы заметно повлиять на условия отрыва пламени. Тем не менее, ТМФ имеет высокий молекулярный вес, поэтому даже при низких концентрациях добавки ТМФ в смеси ее средний молекулярный вес значительно отличается в сравнении с чистым H_2 . В данной работе для анализа полученных результатов

использован достаточно упрощенный подход, поэтому для детального установления причин, по которым зависимость параметра $1/M_r^{0.5}$ от U для CF_3Br , He , O_2 , CH_4 заметно отличаются от результатов для CO_2 , N_2 и Ar , в дальнейшем необходимо провести более глубокий анализ на основе сопоставления экспериментальных результатов и данных численного моделирования параметров пламени H_2 .

На Рисунке 177 приведены результаты измерения скорости отрыва пламени H_2 от сопла при введении добавок исследуемых газов в поток спутного (окружающего микрострую водорода) воздуха. Полученные зависимости скорости потока H_2 в момент отрыва пламени от микросопла имеют практически линейную зависимость от концентрации этих добавки. Это возможно в том случае, если эффект добавок связан также с разбавлением воздуха добавкой, а следовательно и с уменьшением концентрации O_2 в спутном потоке.

Исследуемые газы по величине оказываемого ими эффекта на скорость отрыва пламени микроструи H_2 можно ранжировать в следующем порядке:



Как можно видеть, в этом ряду не просматривается явной тенденции влияния, например, молекулярного веса исследованной добавки. Также нет явной зависимости от удельной молярной теплоемкости, вязкости и коэффициента диффузии исследованных газов. Наименьший эффект на критическую скорость потока в момент отрыва пламени от сопла имеет добавка Ar . Кривые для He и N_2 лежат достаточно близко друг к другу. Добавка CO_2 несколько

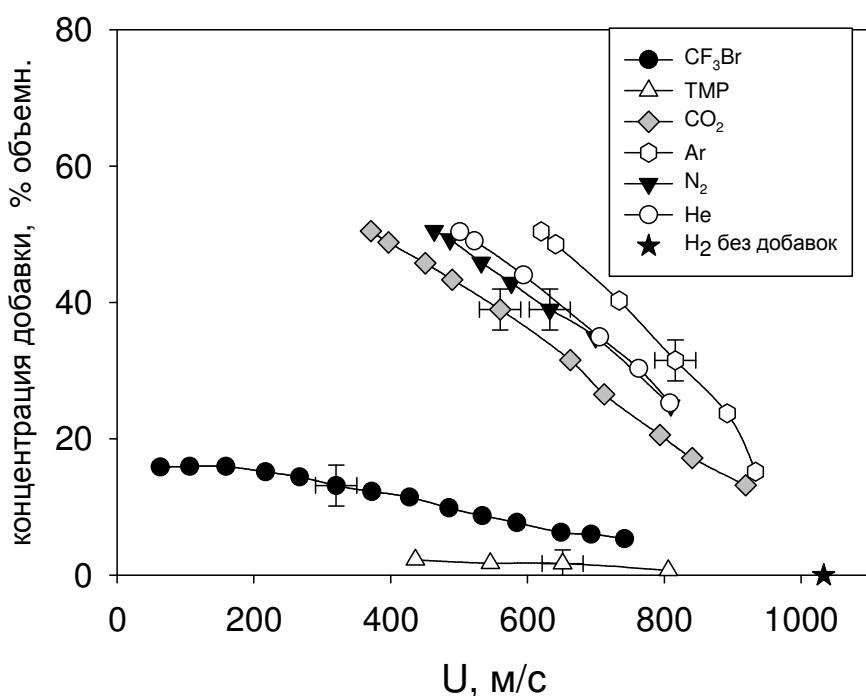


Рисунок 177. Зависимость объемной концентрации добавок CF_3Br , ТМФ, He , N_2 , Ar , CO_2 в смеси с воздухом от скорости микроструи H_2 (U) в момент отрыва пламени. Температура топливной смеси $\sim 90^\circ\text{C}$, воздуха $\sim 86^\circ\text{C}$.

более сильно влияет на скорость отрыва пламени по сравнению с добавками He и N_2 . Наибольшую эффективность, в сравнении с инертными газами, имеют добавки CF_3Br и ТМФ. Для одинакового снижения скорости потока H_2 в момент отрыва пламени требуется ввести их в смесь в 10 раз более низкой концентрации, чем инертные газы.

При экстраполяции полученных зависимостей для N_2 и CO_2 к оси ординат можно видеть, что гашение пламени микроструи водорода при низких значениях скорости потока происходит при концентрации этих добавок около 60-80% об. Согласно литературным данным, минимальная взрывоопасная концентрация кислорода (МВСК) при его разбавлении N_2 , при которой возможно воспламенение водорода, составляет 5% [311]. Этой величине соответствует смесь воздуха и азота в пропорции 25%:75%, т.е. концентрация добавки N_2 в воздухе составляет 75% об. Для CO_2 , согласно данным [311], горение смесей водорода прекращается при концентрации CO_2 выше 62% об. в смеси с O_2 . Как можно видеть, для N_2 и CO_2 данные величины коррелируют с представленными на Рисунке 177 данными.

В случае добавок CF_3Br и ТМФ существенный вклад в их эффективность дает способность этих веществ ингибиовать процесс горения, т.е. замедлять химический процесс окисления топлива. Как известно из литературы, эффективность действия добавки ТМФ на диффузационное пламя, в случае его введения со стороны окислителя, заметно выше, чем эффект добавки CF_3Br [44, 45]. Представленные на Рисунке 177 результаты подтверждают этот факт, в то время как согласно приведенным на Рисунках 174 и 176 данным эти же соединения при введении в поток H_2 оказывают в основном физическое воздействие на пламя (за счет увеличения плотности (средней молекулярной массы) горючей смеси).

Если сравнить эффект одних и тех же добавок при их введении в поток водорода или воздуха, то можно видеть, что наиболее сильное влияние (определенное по объемной концентрации этих добавок в смеси) наблюдается в случае введения большинства этих вещества в поток водорода. Например, для N_2 отрыв пламени микроструи водорода происходит при скорости 800 и 400 м/с при введении 25% об. этой добавки в поток воздуха или в H_2 соответственно, что дает отличие в величинах скорости потоков в 2 раза. Для CF_3Br отрыв пламени происходит при скорости потока горючей смеси 500 и 300 м/с при введении 10% об. этой добавки в поток воздуха или в поток H_2 соответственно, т.е. скорости потоков для этих двух случаев отличаются почти в 1.7 раза. Важно отметить, что в случае ТМФ немного более сильное его влияние наблюдается при введении в поток воздуха, чем при введении в поток водорода. При скорости потока горючей смеси 500 м/с отрыв пламени происходит при концентрации добавки ТМФ ~3% и ~2% об. при ее введении в водород и в воздух соответственно. Таким образом, особенность действия добавки ТМФ заключается в том, что он имеет обратную, по сравнению с CF_3Br и инертными разбавителями, тенденцию изменения

эффективности в зависимости от варианта его введения (в поток воздуха или в поток водорода), а также в том, что концентрации добавки ТМФ, приводящие к отрыву пламени, при его введении в воздух или в водород довольно близкие и небольшие по абсолютной величине.

При сопоставлении эффекта добавок ТМФ и CF_3Br на условия отрыва пламени микроструи водорода можно видеть, что в случае их добавки в поток H_2 наиболее эффективным ингибитором является CF_3Br . Так, при скорости смеси 500 м/с отрыв пламени происходит при концентрации добавки $\text{CF}_3\text{Br} \sim 1\%$ об., а в случае ТМФ при $\sim 3\%$ об. Таким образом, в этих условиях 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, относительная эффективность этих ингибиторов кардинально меняется. А именно, при скорости потока H_2 500 м/с отрыв пламени происходит при концентрации добавки $\text{CF}_3\text{Br} \sim 9.5\%$ об., а в случае ТМФ это происходит при его добавке $\sim 2\%$ об. Таким образом, в этих условиях ТМФ в ~ 4.8 раза более эффективно ингибирует диффузионное пламя микроструи H_2 , чем CF_3Br .

На основании проведенных исследований диффузионного горения круглый высокоскоростных микроструй водорода, а также его смесей с инертными и реагирующими газами можно сделать следующие заключения:

1. При диффузионном горении микроструи водорода, истекающего из круглого металлического микросопла в воздух, наблюдается двухзонная структура пламени, имеющая ламинарную и турбулентную области, разделенные резкой границей перехода ламинарного горения в турбулентное. Данный режим горения наблюдается в диапазоне диаметров сопел от 0.03 до 5 мм и скоростей потока водорода от 50 до 1030 м/с.
2. В определенном диапазоне скорости потока водорода наблюдается раздельное горение как в ламинарной части пламени, так и в турбулентной, однако горение только в турбулентной области является неустойчивым и реализуется в узком диапазоне скоростей потока водорода. Горение в ламинарной области пламени, примыкающей к микросоплу, обеспечивает в целом стабилизацию всего пламени в широком диапазоне скорости потока водорода.
3. Важным фактором стабилизации пламени на круглом металлическом микросопле является наличие теплового потока от охватывающего микросопло ламинарного пламени, за счет чего происходит нагрев потока водорода, проходящего через микросопло, т.е. имеет место рекуперация тепла.
4. Измерения полей концентраций H_2 , O_2 , H_2O и N_2 , а также поля температуры в пламени микроструи водорода при скорости его потока 500 м/с и диаметре микросопла 0.5 мм с

помощью микрозондового метода хорошо согласуются с результатами измерений структуры пламени не возмущающим теневым методом.

5. Введение добавок инертных и реагирующих газов, таких как N₂, He, CH₄, O₂, в поток водорода в определенном диапазоне их концентраций не оказывает существенного влияния на формирование двухзонной структуры пламени, однако все эти добавки существенно уменьшают диапазон скорости потока H₂, при котором возможна стабилизация пламени.
6. Добавки инертных и реагирующих газов, таких как N₂, He, CH₄, O₂, CO₂, Ar, CF₃Br и ТМФ с различной эффективностью снижают диапазон скорости потока H₂, при котором возможна стабилизация его пламени, в зависимости от того, вводятся эти вещества в поток водорода или в поток воздуха.
7. Эффект добавок N₂, He, CO₂, Ar, CF₃Br в случае их введения в поток воздуха ниже, чем при их добавке в поток водорода, и обусловлен их физическими свойствами, главным образом молекулярной массой этих веществ.
8. Наибольший эффект на скорость отрыва пламени микроструи водорода наблюдается для химически активных ингибиторов горения - CF₃Br и ТМФ. Относительная эффективность этих двух ингибиторов значительно зависит от варианта их введения - в поток водорода или в поток воздуха. Добавка CF₃Br более эффективна при его введении в поток водорода, а добавка ТМФ проявляет наиболее высокую эффективность при введении в поток воздуха.

ГЛАВА 6

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СМЕСИ ПЛАМЕГАСИТЕЛЕЙ

6.1. Смесевые пламегасители - синергетические смеси - на основе ФОС

Эффективность комбинированных составов на основе $(CF_3CH_2O)_3P$ или органических солей калия с C_2F_5H была определена методом чашечной горелки. Выбор C_2F_5H как компонента такого состава обусловлен тем, что он имеет более низкую минимальную гасящую концентрацию (МГК) по сравнению с CO_2 , легко сжижается и в сжиженном виде хорошо смешивается с $(CF_3CH_2O)_3P$. Водные растворы солей или $(CF_3CH_2O)_3P$ вводились в поток воздуха с помощью форсунки. Затем в общий поток воздуха вводился плавно увеличивающийся поток C_2F_5H до момента гашения пламени. Определенные таким образом зависимости приведены на Рисунке 178 и 179.

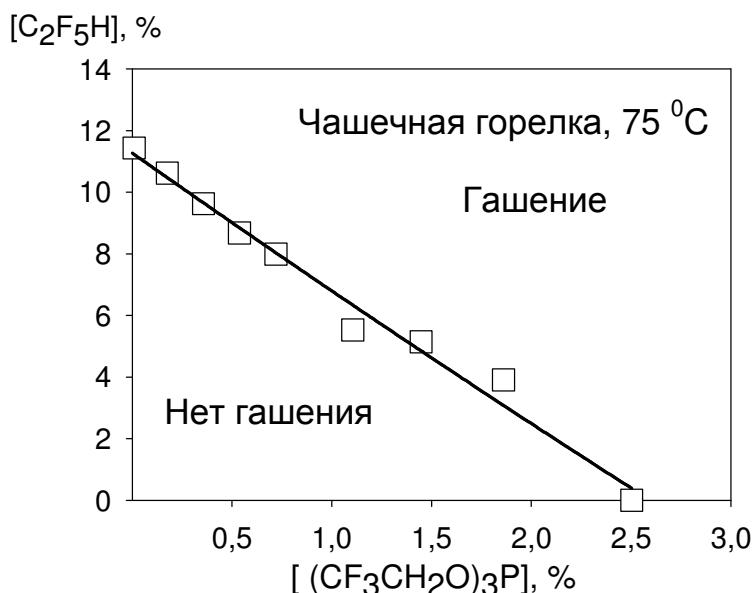


Рисунок 178. Зависимость минимальной гасящей концентрации C_2F_5H (объемная доля) от концентрации $(CF_3CH_2O)_3P$.

Для исследованных смесей пламегасителей был рассчитан параметр F (индекс взаимодействия) по формуле, приведенной в работе [51]:

$$F = \frac{C^{fs}}{C_0^{fs}} + \frac{C^D}{C_0^D},$$

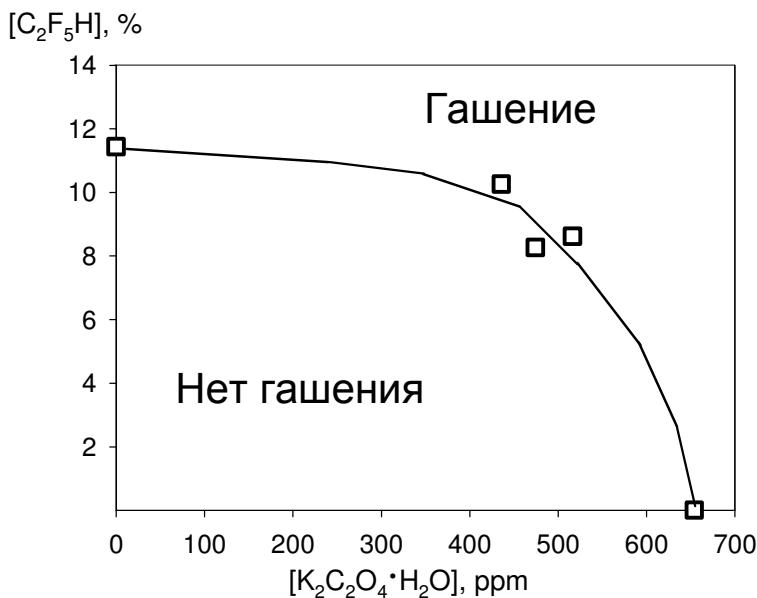


Рисунок 179. Зависимость минимальной гасящей концентрации $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ (объемная доля) от концентрации $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

где C_0^{fs} и C^{fs} - минимальные гасящие концентрации $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ или $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ без и с добавкой $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$, C_0^D и C^D - минимальные гасящие концентрации для $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ и в смеси с $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ или $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полученная зависимость для смеси $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ с $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ или $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлена на Рисунке 180. Как было показано ранее [51], индекс взаимодействия отражает взаимное влияние компонентов на общую эффективность смеси пламегасителей. Согласно работе [51] при $F < 1$ наблюдается положительный синергетический эффект, т.е. более высокая эффективность смеси в сравнении с индивидуальными пламегасителями. При $F > 1$ компоненты смеси взаимно уменьшают эффективность друг друга (отрицательный синергетический эффект).

Эксперименты показали, что эффективность смесей $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ с $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ эквивалентна сумме эффективностей индивидуальных компонентов, взятых пропорционально их содержанию в этой смеси, а состав с $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ даже менее эффективен, чем индивидуальные его компоненты. Возможной причиной низкой эффективности таких смесей является дезактивация образующихся в пламени соединений калия из-за взаимодействия с другими активными соединениями (например, HF образующегося из $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ при его горении). В результате образуются малоактивные соединения (например, KF) с низкой эффективностью при гашении пламени. Попытка погасить пламя чашечной горелки с помощью смеси $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не привела к успеху, что подтверждает предположение о возможности дезактивации активных ингибиторов в пламени при совместном использовании соединений калия и фосфора (по всей видимости, из-за образования

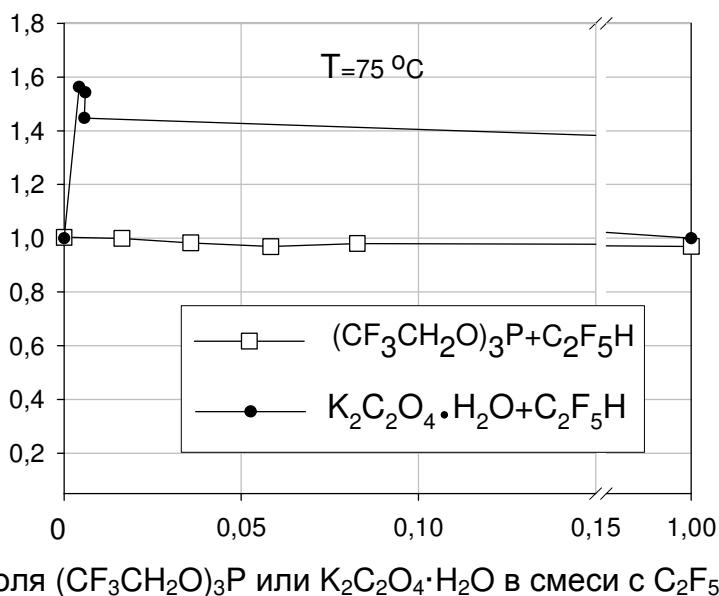


Рисунок 180. Зависимость индекса взаимодействия F для смесей C_2F_5H с $(CF_3CH_2O)_3P$ или $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ от их доли в смеси.

термически стойких фосфатов калия, например K_3PO_4). Таким образом, смеси на основе фреонов с ФОС или с $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ малоперспективны ввиду их низкой эффективности по сравнению с индивидуальными пламегасителями.

Для приготовления многокомпонентных смесей пламегасителей использовались следующие ФОС: $(CF_3CH_2O)_3P$ (три(2,2,2-трифторэтил)fosфит - ФТЭФ), $(CH_3O)_3P$ (триметилfosфит), $(CH_3O)_3PO$ (триметилфосфат - ТМФ), $F_6P_3N_3$ (гексафтороциклогексофазен - ГФЦФ). В качестве йодсодержащей добавки был использован йодистый метил (CH_3I). Выбор этих соединений обусловлен их наиболее низкой температурой кипения среди ранее исследованных фосфатов и фосфитов [292, 95] и фосфазенов [47]. Их температуры кипения и МГК приведены в Таблице 32. В качестве инертных разбавителей в большинстве экспериментов был использован CO_2 , а также в некоторых экспериментах N_2 .

Таблица 32. МГК исследованных пламегасителей (чашечная горелка, 75 °C)

Химическая формула	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	МГК, % об.	МГК, $\text{г}/\text{м}^3$
$(CH_3O)_3P$	111	отсутствует*	
$(CH_3O)_3PO$, ТМФ	181	отсутствует*	
$(CF_3CH_2O)_3P$, ФТЭФ	131	2.6 ± 0.2	381
$F_6P_3N_3$, ГФЦФ	50.9	0.93 ± 0.2	103
CH_3I	42.5	4.1 ± 0.2	260

* горючее вещество.

Минимальные гасящие концентрации смесей и индивидуальных веществ определялись при помощи установки на основе чашечной горелки. Схема установки и методика подробно описана ранее (Раздел 2.12) [221]. Жидкие ФОС и йодистый метил вводились в поток газа с помощью пневматической форсунки. Для предотвращения осаждения ФОС на внутренних стенках установки, нижняя часть корпуса горелки нагревалась, обеспечивая температуру газовой смеси у очага пламени около 75⁰С. В качестве топлива в горелке использовался н-гептан.

Пламегасящие композиции на основе ФОС и йодистого метила были также исследованы с помощью метода «цилиндра». Конструкция установки и методика эксперимента были описаны ранее (Раздел 2.13) [11]. Эксперименты проводились на двух вариантах установок «цилиндр», отличающихся объемом испытательных камер. Уменьшенный вариант установки (№1) объемом 22.4 л (диаметр камеры 0.25 м) был использован для предварительных экспериментов. Другая серия экспериментов была проведена на установке стандартного размера объемом 53 л и диаметром испытательной камеры 0.38 м (установка №2). Применение для испытаний камеры меньшего (нестандартного) размера позволило оценить, насколько повлияет объем камеры на величины измеренных МГК. Камеры установок имеют цилиндрическую форму и изготовлены из стали. Установки снабжены системой приготовления газовых смесей и системой вакуумной откачки. Требуемый состав газовой смеси формируется по парциальному давлению в испытательной камере, которая предварительно откачивается до давления 1-2 торр. Дозировка ФОС и CH₃I производилась по объему (весу) жидкости, введенной в камеру. ФОС и CH₃I вводятся в камеру через вакуумное уплотнение с помощью шприца. Затем в камеру вводятся газообразные соединения в порядке увеличения их доли в конечной смеси. В камере установки № 1 для лучшего перемешивания компонентов смеси был установлен электрический вентилятор. В качестве очага пламени была использована стальная чашечка с н-гептаном диаметром 40 мм и высотой 23 мм. Очаг пламени зажигался и вводился в экспериментальную камеру с заранее приготовленной газовой смесью. Момент гашения пламени определялся визуально. Экспериментальные результаты представлены в координатах «время гашения (после внесения очага пламени) – концентрация пламегасителя» (типичная зависимость показана на Рисунке 181).

Минимальная концентрация, при которой достигается гашение, соответствует времени погасания очага пламени через 10 с после его внесения в камеру. Гашение пламени в камере, наполненной воздухом (без пламегасителей) происходит не ранее чем через 2 мин после внесения очага пламени (для установки №1). Это показывает, что влияние собственных продуктов горения н-гептана на процесс гашения пламени в данной установке можно пренебречь.

Поскольку определение МГК методом чашечной горелки требует меньшего расхода испытываемых веществ, то этот метод был использован для предварительного поиска состава наиболее эффективных смесей. Определение МГК смесей пламегасителей методом цилиндра

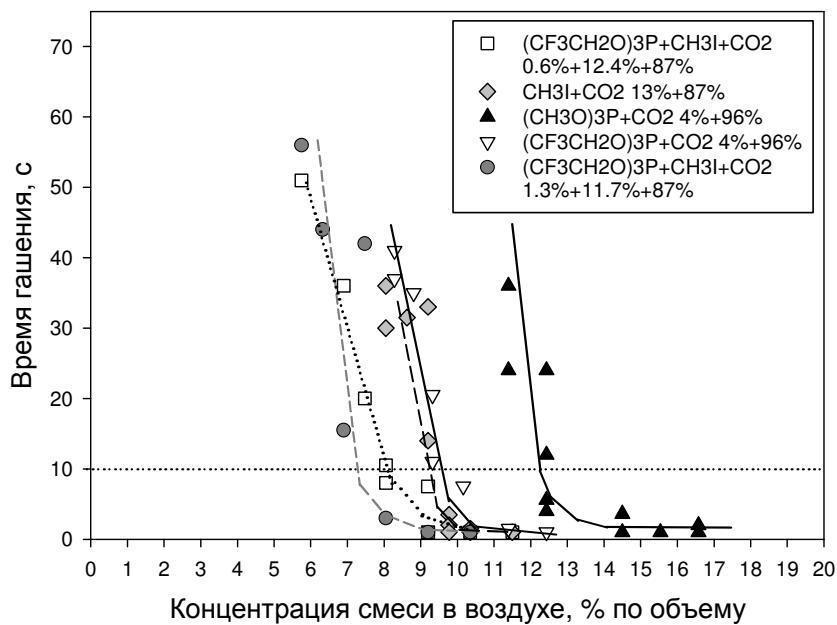


Рисунок 181. Зависимость времени гашения от концентрации смеси в воздухе. МГК смеси соответствует времени гашения равному 10 секунд (точка пересечения зависимости времени гашения и горизонтальной пунктирной линии).

проведено для подтверждения результатов предварительных испытаний (полученных с помощью метода чашечной горелки). Кроме того, эти два принципиально разных метода (гашение пламени в спутном потоке воздуха и в неподвижной атмосфере) позволяют более достоверно определить МГК смесей, т.к. на практике при тушении пожара возможны оба варианта этих условий.

Для того чтобы найти состав (соотношение компонентов) наиболее эффективной пламегасящей смеси первоначально была определена эффективность нескольких наборов двойных смесей: ФОС+CO₂, ФОС+N₂, ФОС + CH₃I, CO₂ + CH₃I при различных соотношениях компонентов этой смеси.

На Рисунке 182 представлены зависимости объемной огнетушащей концентрации одного компонента, например, диоксида углерода, азота или CH₃I, от концентрации второго компонента смеси - ФТЭФ, CH₃I или ГФЦФ.

Из представленных на Рисунке 182 данных видно, что характер полученных зависимостей сугубо нелинейный, что свидетельствует о наличии синергетического взаимодействия между компонентами огнетушащей смеси. Для более точной оценки величины синергетического эффекта для изученных смесей пламегасителей был рассчитан индекс взаимодействия компонентов огнетушащей смеси *F* по формуле, приведенной в начале этого

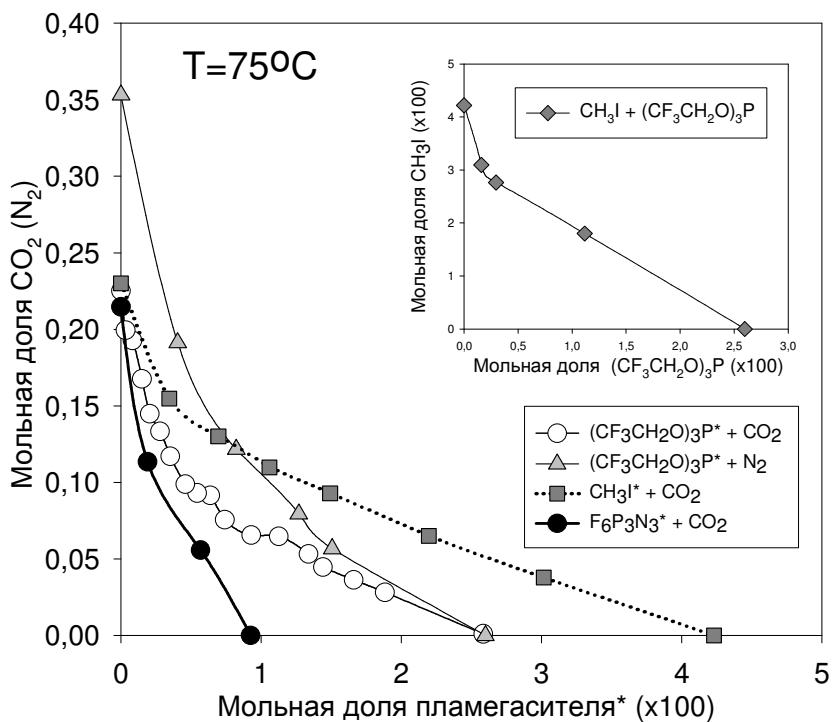


Рисунок 182. Результаты испытаний на чашечной горелке: минимальная гасящая концентрация одного пламегасителя - CO_2 , N_2 или CH_3I как функция концентрации другого компонента смеси.

раздела. Полученные зависимости индекса взаимодействия F от концентрации одного из компонентов смеси представлены на Рисунке 183.

Минимум на кривой зависимости индекса взаимодействия компонентов смеси F от концентрации одного из компонентов смеси соответствует оптимальному составу смеси с точки зрения взаимного усиления пламегасящей эффективности компонентов. При $F=1$ компоненты смеси действуют аддитивно, при $F<1$ наблюдается синергетический эффект. Интересно отметить, что для смеси ФТЭФ с CO_2 или N_2 оптимальный состав соответствует доле ФТЭФ в смеси 4-5% об.

Смесь ФТЭФ с CO_2 обладает наиболее сильным синергетическим эффектом, чем его смесь с N_2 . Для смеси ГФЦФ с CO_2 из-за ограниченного количества экспериментальных данных не удалось найти оптимального соотношения компонентов, однако приведенные на Рисунке 183 результаты свидетельствуют о том, что в этой смеси также проявляется синергетический эффект, по крайней мере при концентрации ГФЦФ в смеси 60-90%об. Наименьшим синергетическим эффектом из всех исследованных композиций обладает смесь ФТЭФ + CH_3I . Смесь йодистого метила с CO_2 также обладает синергетическим эффектом. Для смеси $\text{CH}_3\text{I} + \text{CO}_2$ и $\text{CH}_3\text{I} + \text{FTEF}$ оптимальный состав соответствует доле йодистого метила в смеси 8-10% об. Полагая, что в тройной смеси с максимальной эффективностью соотношение между долями

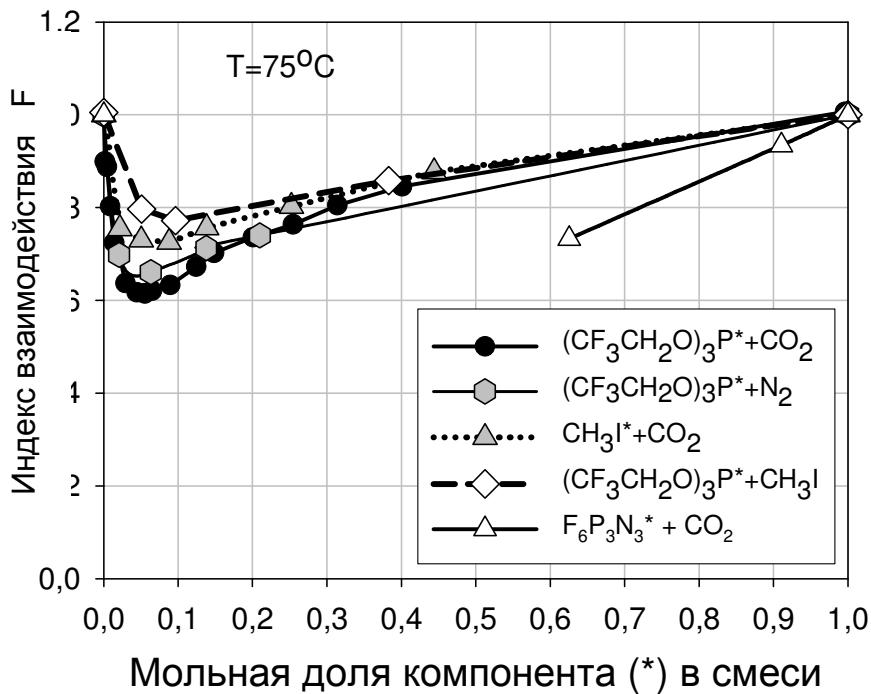


Рисунок 183. Зависимость индекса взаимодействия F от концентрации одного из компонентов. Звездочкой (*) отмечены компоненты смесей от концентрации которых рассчитывался индекс взаимодействия.

компонентов соответствует соотношениям компонентов в двойных смесях, можно сформулировать несколько условий для определения оптимального состава таких тройных смесей.

Например, оптимальная концентрация CO_2 : в бинарных смесях с химически активными пламегасителями составляет 90-95%, а оптимальное соотношение CH_3I и ФТЭФ: 1:10-1:20. Принимая во внимание большую летучесть CH_3I в сравнении с ФТЭФ, можно предположить, что для обеспечения наиболее низкой температурной границы применения огнетушащего состава и его высокой пламегасящей эффективности предпочтительны составы с максимально возможной концентрацией CH_3I . Таким образом, вышеуказанные достаточно простые критерии определения оптимального состава позволяют найти наиболее эффективные смесевые пламегасители.

Поскольку в двойных смесях с CO_2 оптимальная концентрация ФОС составляет 4-5% об. (Рисунок 183), что соответствует доле ФОС 0.4-0.5% об. в воздухе при гашении такой смесью, то возможно, что горючесть некоторых ФОС (проявляющаяся при концентрациях в воздухе более 1.5% об.) не будет являться препятствием для их использования в таких смесях. Для проверки этой гипотезы были испытаны смеси, в которых в качестве

фосфорсодержащих ингибиторов были использованы наиболее летучие соединения, не содержащие фтора: ТМФ и $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$. Результаты измерений МГК отдельных компонентов и их смесей с углекислым газом, полученных методом чашечной горелки, представлены в Таблице 33.

Из данных, приведенных в Таблице 33 видно, что самыми эффективными пламегасителями с точки зрения величины минимальной объемной гасящей концентрации являются ФТЭФ и ГФЦФ. Однако, сравнительно большая массовая МГК для ФТЭФ (для сравнения $\text{MГK}_{\text{CF}_3\text{Br}} = 306 \text{ г/м}^3$), низкая летучесть и высокая стоимость делает их практическое применение в виде самостоятельных пламегасителей затруднительным. Гораздо больший интерес представляют смеси ФОС с йодистым этилом, которые имеют низкие массовые МГК. Наиболее перспективной, с точки зрения практического применения, является тройная смесь ФТЭФ+ CH_3I + CO_2 . Ее массовая МГК практически равна МГК хладона 13B1, при этом она на 87% состоит из диоксида углерода.

Таблица 33. Минимальные гасящие концентрации пламегасителей и их смесей, определенных методом чашечной горелки при температуре воздуха 75°C

Пламегасители, (состав смеси, % об.)	МГК в воздухе, % об.	МГК, г/м^3 *
CO_2	21-22	432
N_2	35,0	437
CF_3Br	4.6	306
CH_3I	4.1	260
ФТЭФ	2.6	380
$\text{CO}_2 + \text{ФТЭФ} (96:4)$	10.5	267
$\text{CH}_3\text{I} + \text{ФТЭФ} (95:5)$	3.6	<u>243</u>
$\text{CH}_3\text{I} + \text{ТМФ} (95:5)$	3.06	<u>226</u>
$\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{I} + \text{ФТЭФ} (87:12.4:0.6)$	11.5	297
$\text{CO}_2 + \text{ГФЦФ} (98.4:1.6)$	11.5	<u>243</u>
$\text{CO}_2 + \text{ГФЦФ} (90.7:9.3)$	6.1	<u>173</u>

* - оценка сделана для $T=25^\circ\text{C}$

6.2. Тестирование синергетических смесей пламегасителей методом «цилиндра»

Для ряда наиболее эффективных огнетушащих смесей, выбранных по результатам испытаний методом чашечной горелки и расчета индекса взаимодействия, были определены величины МГК методом «цилиндра». Результаты экспериментов показаны на Рисунке 184, а также в Таблице 34.

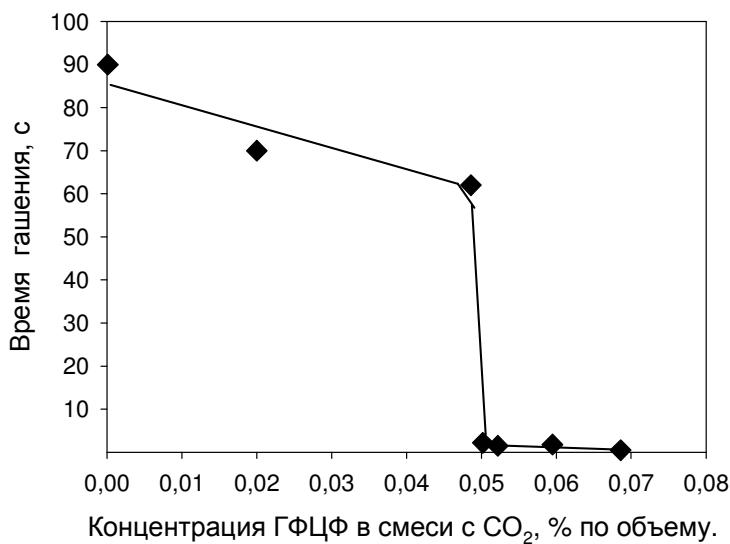


Рисунок 184. Зависимость времени гашения от концентрации ГФЦФ в смеси CO_2 -воздух (10%:90%, по объему). МГК смеси соответствует времени гашения 10 секунд.

Таблица 34. Минимальные гасящие концентрации пламегасителей и их смесей, определенных методом цилиндра при 20°C и нижняя температурная граница их применения (T_{\min}).

№	состав смеси, % об.	МГК, % об.	МГК, g/m^3	$T_{\min}, ^{\circ}\text{C}$
1	$\text{CO}_2+\text{ФТЭФ}$ (96:4)	9,6	237	~25
2	$\text{CO}_2+\text{CH}_3\text{I}+\text{ФТЭФ}$ (87:12.4:0.6)	8,0	208	-5
3	$\text{CO}_2+\text{CH}_3\text{I}+\text{ФТЭФ}$ (87:11.7:1.3)	<u>7,2</u>	<u>182</u>	<u>5</u>
4	$\text{CO}_2+\text{CH}_3\text{I}$ (87:13)	9,2	230	-50
5	$\text{CO}_2+(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ (96:4)	12,5	263	
6	$\text{N}_2+\text{ФТЭФ}$ (94:6)	12,8	266	~35
7*	$\text{CO}_2+\text{ФТЭФ}$ (99:1)	11.6	244	~10
8*	$\text{CO}_2+\text{ФТЭФ}$ (98:2)	9.6	210	~15
9*	$\text{CO}_2+\text{ФТЭФ}$ (96.8:3.2)	11.9	281	~25
10*	$\text{CO}_2+\text{ФТЭФ}$ (96:4)	10.3	258	~25
11*	$\text{CO}_2+\text{ФТЭФ}$ (93:7)	9.5	270	~32
12*	$\text{CO}_2+\text{ГФЦФ}$ (99.5:0.5)	10.5	252	-
13	CO_2	18,1	362	-
14*	CO_2	18,0	360	-

* - измерено на установке №2

Установлено, что величины МГК наиболее эффективных двойных смесей $\text{CO}_2+\text{ФТЭФ}$ и $\text{CO}_2+\text{ГФЦФ}$ составляют 210-280 г/м³ и 250 г/м³ соответственно, а для тройных смесей $\text{CO}_2+\text{ФТЭФ}+\text{CH}_3\text{I}$ величина МГК составляет 182-208 г/м³. Как было показано ранее [95], эффективность фосфорсодержащих ингибиторов определяется, главным образом, наличием атома фосфора в их молекулах. Это согласуется с полученными результатами для смесей ГФЦФ и ФТЭФ с CO_2 (Таблица 34), согласно которым эти смеси имеют близкие значения массовых МГК (смеси №10 и №12). Нужно заметить, что в этих смесях концентрация ГФЦФ почти на порядок меньше концентрации ФТЭФ, что связано с тем, что в молекуле ГФЦФ содержится в три раза больше атомов фосфора, чем в ФТЭФ.

Полученные результаты показывают, что в случае применения двойных смесей их массовый расход может быть в 1.3-1.7 раза меньше, чем расхода чистого CO_2 . Для тройных смесей массовый расход будет в 1.7-2 раза меньше, чем расход CO_2 . Замена фторированного соединения ФТЭФ на не содержащий фтора trimethylphosphite ($\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ приводит к небольшому уменьшению эффективности смеси. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с горючестью ($\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ [221].

Путем добавления CH_3I к смеси $\text{CO}_2 + \text{ФТЭФ}$ удалось не только уменьшить МГК смеси, но и значительно снизить нижний температурный предел применения этой смеси, что является важным практическим результатом. При добавлении 0.6% и 1.3% об. ФТЭФ в смесь CO_2 с CH_3I , ее относительная эффективность увеличилась на 13 % и 22% соответственно (в расчете на объемную концентрацию), что эквивалентно относительному изменению эффективности по массе на 9.5% и 21% соответственно. Таким образом, использование ФОС и CH_3I как добавок в CO_2 при создании комбинированных огнетушащих смесей оказывается весьма успешным способом повышения их эффективности. К преимуществам таких смесей можно отнести хорошую взаимную растворимость всех трех компонентов. Это открывает возможность применять на практике такие смеси в тех же средствах пожаротушения, в которых обычно применяется CO_2 . Замена углекислоты на азот с практической точки зрения нерациональна, т.к. в отличие от CO_2 , азот даже под большим давлением находится в газообразном состоянии, что не позволяет создать его гомогенную смесь с ФОС и CH_3I .

Также в Таблице 34 представлены данные по оценке минимальной температуры применения огнетушащих составов. Приведенная величина характеризует минимальную температуру, ниже которой возможна частичная конденсация хотя бы одного из компонентов смеси при атмосферном давлении, т.е. в процессе подачи огнетушащей композиции. Приведенные оценки выполнены при допущении, что при минимальной температуре МГК смеси практически соответствует значению при температуре 75 и 20 °C для метода чашечной горелки и метода «цилиндра» соответственно. Такое

допущение дает несколько завышенную минимальную температуру применения, так как ранее [258] было экспериментально показано на примере ФТЭФ и CF_3Br , что значение МГК для этих пламегасителей уменьшается с падением температуры. Таким образом, приведенные оценки минимальной температуры применения смеси приведены со значительным запасом (реально они соответствуют еще более низким температурам). Для смеси ГФЦФ с CO_2 провести оценку минимальной температуры применения не удалось из-за отсутствия данных о зависимости паров этого соединений от температуры.

Сопоставление экспериментальных результатов, полученных методом чашечной горелки и методом «цилиндра» показало их удовлетворительное согласие, с учетом разницы температуры воздуха в этих экспериментах (Рисунок 185).

Таким образом, применение вышеуказанных методов оценки эффективности газообразных огнетушащих смесей, несмотря на различия в сценарии гашения, можно считать эквивалентным, так как они позволяют получить очень близкие значения МГК смесей пламегасителей. Полученные данные дополнительно подтверждают обоснованность применения обеих экспериментальных методик для оценки комбинированных смесевых пламегасителей. Важно также отметить, что уменьшение объема испытательной камеры установки «цилиндр» практически не повлияло на результаты измерений МГК, таким образом, этот параметр при данном объеме испытательных камер не является критическим.

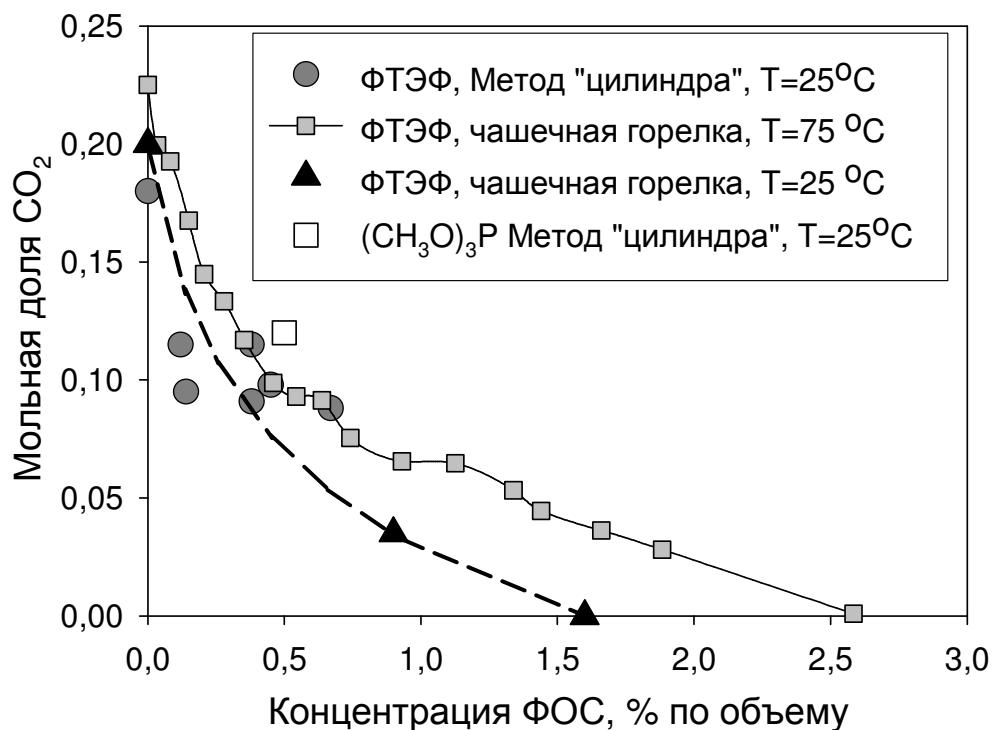


Рисунок 185. Зависимости минимальной гасящей концентрации CO_2 от концентрации ФТЭФ (или $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$), определенные с помощью методов чашечной горелки и цилиндра.

В данной части работы получены следующие результаты:

1. Методами чашечной горелки и цилиндра определены минимальные огнетушащие концентрации ряда смесей CO_2 с ФОС и йодистым метилом (CH_3I) при гашении пламени н-гептана. Показано, что ФОС, углекислота и CH_3I обнаруживают в смесях синергетический эффект.
2. На основании расчета индекса взаимодействия между компонентами смеси - ФОС, углекислотой и CH_3I - определены двух- и трехкомпонентные огнетушащие смеси с наибольшим синергетическим эффектом.
3. Экспериментально показано, что смеси CO_2 с ФОС и йодсодержащими соединениями являются перспективными комбинированными огнетушащими составами.

ГЛАВА 7

**ПРИМЕНЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАЛИЙСОДЕРЖАЩИХ
ИНГИБИТОРОВ ГОРЕНИЯ ДЛЯ ТУШЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ ОЧАГОВ ПОЖАРОВ**

Ранее в работе [292] методом чашечной горелки был исследован ряд неорганических и органических солей калия (K_3PO_4 , CH_3COOK , $KOCCOOK$ и $K_4[Fe(CN)_6]$) в качестве ингибиторов горения. Результаты экспериментов по гашению диффузионного пламени н-гептан/воздух с помощью водных растворов этих солей показали, что наиболее эффективным пламегасителем является желтая кровяная соль ($K_4[Fe(CN)_6]$) и красная кровяная соль ($K_3[Fe(CN)_6]$). Таким образом, на основании указанных лабораторных исследований эффективности гашения пламени аэрозолем растворов ряда калийных солей был выбран водный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$, который использовался для натурных экспериментов по гашению очагов пламени в полевых условиях.

А) На пламя модельного низового лесного пожара воздействовали аэрозольным облаком чистой воды (т.е. не содержащим ингибитора горения), создаваемым аэрозольным генератором регулируемой дисперсности (ГРД). Расход жидкости составлял 0.330 л/сек, продолжительность подачи аэрозоля в очаг пожара около 4 сек. В первой серии экспериментов после воздействия аэрозольного облака воды пламя модельного наземного лесного пожара продолжало распространяться без каких-либо видимых изменений. Во второй серии экспериментов на пламя модельного наземного лесного пожара воздействовали аэрозольным облаком в тех же условиях, но в качестве рабочей среды использовался 30% водный раствор $K_3[Fe(CN)_6]$. Массовая концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$ в расчете на сухое вещество в зоне пламени составляет около $4.5 \text{ г}/\text{м}^3$, что близко к минимальной гасящей концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$, определенной в лабораторных экспериментах [292]. Во второй серии экспериментов, в момент прохождения аэрозольного облака через зону пламени, горение прекращалось. Одновременно, по показаниям тепловизора, температура в зоне горения уменьшалась с 1000°C до 500°C . Однако через некоторое время горение возобновлялось, что связано с недостаточной продолжительностью охлаждения очага пожара ввиду кратковременного воздействия пламегасителя и наличием тлеющих частиц коксового остатка, образующихся при горении мелких древесных веток.

Таким образом, проведенные натурные эксперименты подтвердили ранее полученные результаты лабораторных экспериментов по гашению пламени аэрозолями субмикронного размера, содержащими ингибитор пламени на основе соединений щелочных металлов. Временное изменение температуры пламени (сплошная линия) и массовой концентрации аэрозоля (пунктирная линия) показано на Рисунке 186. Массовая концентрация аэрозоля в момент прохождения аэрозольного облака через очаг горения возрастала до $250\text{--}350 \text{ мкг}/\text{м}^3$.

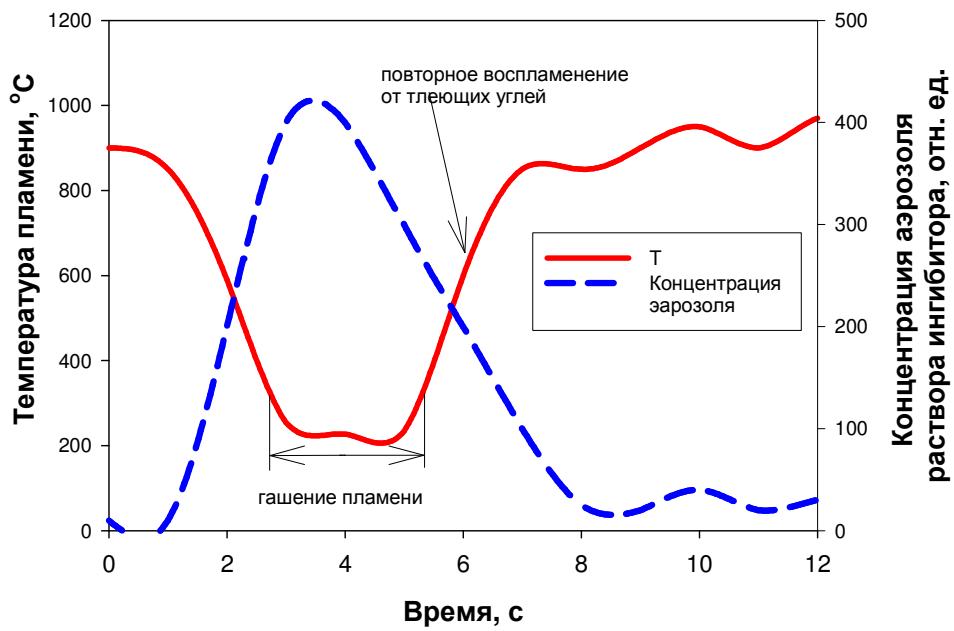


Рисунок 186. Изменение температуры пламени и концентрации аэрозоля при прохождении аэрозольного облака раствора ингибитора через модельный очаг низового лесного пожара.

На Рисунке 187 приведена динамика временной изменчивости массовой концентрации аэрозоля в точке расположения нефелометра [266]. Нефелометр находился непосредственно вблизи очага горения. Точками обозначены значения массовой концентрации аэрозоля с временным разрешением 1 секунда.

Б) В связи с тем, что очаг лесного пожара является очень сложным объектом для исследования (разнородные по строению и составу горючие материалы (трава, мелкие и крупные ветки, наличие одновременно исходных и частично сгоревших горючих материалов, коксовых остатков), поэтому проведение экспериментов с более стандартизованным очагом пламени, который используется при испытаниях огнетушителей, позволяет получить более надежные и воспроизводимые результаты. На пламя модельного очага пожара класса 0.5А, подготовленного в соответствии с ГОСТ 27586-88 (Рисунок 188) воздействовали потоком воздуха, содержащем аэрозоль воды или 30%-го водного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Согласно нормативным техническим требованиям, расход чистой воды при тушении древесины влажностью 8-14% обычным способом (из брандспойта) должен составлять $450 \text{ мл}/(\text{м}^2\text{сек})$ при времени тушения <180 секунд. Общая площадь горения для данного модельного очага пожара, благодаря его развитой поверхности, составляет 2.37 м^2 , таким образом, по оценкам, суммарный расход воды составит 192 литра. Исходя из технических характеристик ГРД, была оценена площадь сечения струи потока тушащего вещества 1.13 м^2 на расстоянии 6 метров от сопла аэрозольного генератора.

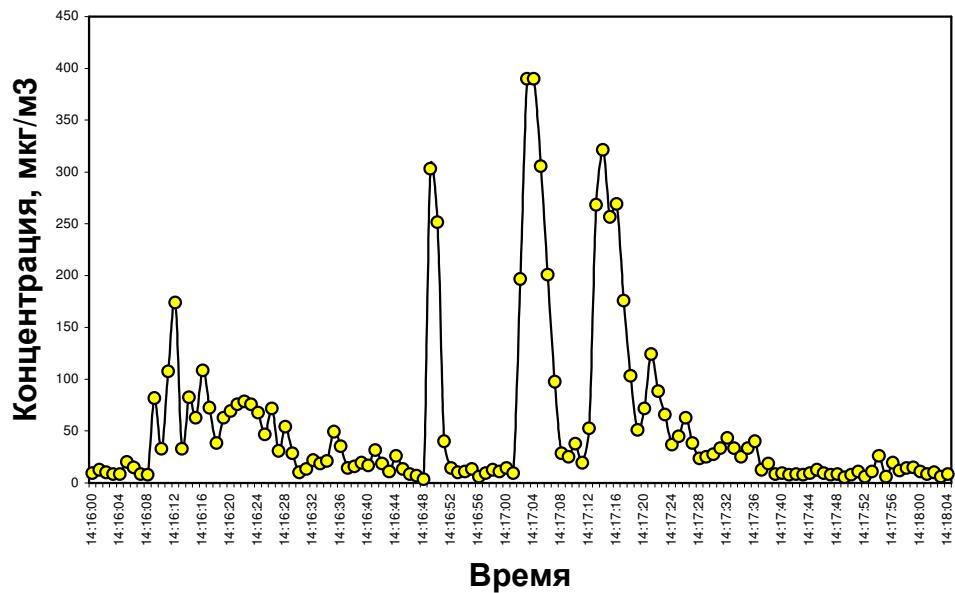


Рисунок 187. Воздействие аэрозольного облака ГРД на очаг горения травы и лесной подстилки. Временное изменение массовой концентрации аэрозольного облака при прохождении над очагом горения. Средняя массовая концентрация фонового аэрозоля – 10 мкг/м³. Средняя массовая концентрация аэрозоля в облаке, создаваемом ГРД – 70 мкг/м³. Продолжительность эксперимента – 1 мин. 31 сек (начало 14:16:08 – окончание 14:17:39).

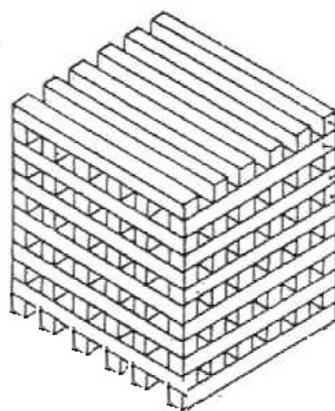


Рисунок 188. Схема укладки деревянных брусков в модельном очаге пожара класса 0.5А.

Исходя из геометрии струи и модельного очага, в него попадает только часть тушащей жидкости, соответствующая отношению площади поперечного сечения модельного очага (0.144 м^2) к площади сечения струи ГРД (1.13 м^2). Коэффициент эффективности использования жидкости для тушения в проведенных экспериментах составлял 0.127. Таким образом, при общем расходе жидкости из ГРД 0.33 л/сек, непосредственно в очаг поступает $0.33 \times 0.127 = 0.042$ л/сек. Эксперименты с чистой водой показали невозможность тушения

модельного очага пожара с помощью ГРД за время менее 170 сек при удельном расходе жидкости 140 мл/(м²сек). В ходе эксперимента было установлено, что для тушения пожара при таком расходе необходимо воздействие водяного аэрозоля в течение интервала времени >280 сек. При этом суммарный расход составил 93 литра чистой воды. Степень выгорания горючего материала в этом случае составляет не менее 80%. Таким образом, для гашения модельного очага с помощью аэрозоля воды необходимо затратить не менее 11.8 л жидкости, что в ≈ 16 раз меньше нормативного расхода чистой воды при тушении стандартным способом из брандспойта.

Испытания с раствором $K_3[Fe(CN)_6]$ показали его более высокую эффективность по сравнению с использованием чистой воды. После начала тушения видимое пламя исчезает уже через 76 ± 6 секунд. Если время тушения составляло 154 ± 4 сек, то повторного возгорания в течение 10 минут не происходит (Рисунок 189). Этот интервал времени определен в методике испытаний огнетушителей [265]. При меньших временах тушения происходит повторное возгорание модельного очага пожара. Расход раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ (поступающего непосредственно в модельный очаг пожара) составлял 0.042 л/с, что при подаче пламегасителя в течение 154 сек соответствует общему расходу раствора 6.5 литра. Массовая концентрация $K_3[Fe(CN)_6]$ в расчете на сухое вещество в зоне пламени ≈ 4.5 г/м³, что близко к минимальной гасящей концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$, составляющей 6.6 г/м³ [292]. Визуальное исследование горючего материала после тушения показали, что все остатки материала покрыты $K_3[Fe(CN)_6]$. В середине модельного очага наблюдается большее выгорание, чем с внешней стороны. Степень выгорания деревянных брусков составляет ≈50%. Таким образом, результаты испытаний продемонстрировали высокую эффективность тушения модельного очага пожара класса 0.5А с помощью аэрозоля 30%-ого водного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. При концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ в пересчете на сухое вещество ≈ 4.5 г/м³ время подачи пламегасителя должно составлять не менее 154 сек. При этом установлено, что расход водного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ в ≈ 1.9 раза меньше по сравнению с расходом чистой воды при тушении ее аэрозолем и в ≈ 30 раз меньше нормативного расхода чистой воды при тушении из брандспойта.

Исходя из геометрических характеристик создаваемой ГРД аэрозольной струи, можно сопоставить эффективность гашения пламени аэрозолем воды и раствором соли. В работе [29] была определена минимальная гасящая концентрация водяного аэрозоля (средний объемный диаметр частиц составляет 8.2 мкм) в экспериментах с гашением пламени н-гептана методом чашечной горелки, которая составила 174 г/м³. По результатам проведенных в данной работе испытаний, концентрация аэрозоля раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, при которой происходило гашение очага пожара класса 0.5А, составляет около 14 г/м³. Таким образом, можно сказать, что по сравнению с литературными данными, добавка $K_3[Fe(CN)_6]$ в воду привела к уменьшению минимальной массовой гасящей концентрации аэрозоля такого 30% раствора примерно в 12 раз.



Рисунок 189. Фотографии горения модельного очага 0.5А перед подачей аэрозоля раствора ингибитора (вверху), через 150 сек после подачи раствора ингибитора (в середине), вид очага после тушения (внизу).

Однако нужно отметить, что по сравнению с экспериментами по гашению пламени н-гептана (метод чашечной горелки) очаг пожара класса 0.5А при натурных испытаниях потушить гораздо сложнее, так как он имеет сильно развитую поверхность горения и коксовый остаток на поверхности древесины. По этой причине можно утверждать, что приведенная выше оценка увеличения эффективности гашения пламени аэрозолем воды за счет добавления в нее $K_3[Fe(CN)_6]$ достаточно обоснована.

Таким образом, основными результатами данного раздела диссертации являются:

1. Результаты тестирования в полевых условиях метода тушения модельных очагов низового лесного пожара и пожара класса 0.5А (горячая древесина) с помощью водных растворов калийсодержащих пламегасителей ($K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$) и мобильного генератора регулируемой дисперсности.
2. Установлено, что предложенные пламегасители и метод доставки аэрозоля их водных растворов позволяют подавить как пламенное, так и тлеющее горение в условиях лесных пожаров и при горении древесины.
3. Предлагаемый способ тушения с помощью мелкодисперсных аэрозолей водных растворов $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ позволяет сократить расход тушащей жидкости в ≈ 30 раз , т.е. более чем на порядок, по сравнению с тушением чистой водой из бранспайта.

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, OH, O в реакциях с продуктами превращения ФОС, такими как PO, PO₂, HOPO, HOPO₂.
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 H₂, истекающих из микросопел в воздух. Обнаружено новое явление, заключающееся в существовании двухзонной структуры такого пламени в определенном диапазоне диаметров микросопел. Двухzonная 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 гашения 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.

Список статей по теме диссертации в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для опубликования основных научных результатов диссертации

1. Коробейников, О. П. Ингибирование метанкислородных пламен фосфорорганическими соединениями / О. П. Коробейников, 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. Коробейников, А. Г. Шмаков, В. М. Шварцберг, С. А. Якимов // Пожарная безопасность. – 2005. – №6. – С. 36–41.
6. Коробейников, О. П. Исследование фосфорорганических, фтороганических, металлоксодержащих соединений и твердотопливных газогенераторных составов с добавками фосфорсодержащих соединений в качестве эффективных пламегасителей / О. П. Коробейников, 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 CH₄/O₂/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. Рыбицкая, И. В. Определение скорости распространения углеводородо-воздушных пламен с добавками фосфорорганических соединений при атмосферном давлении / И. В. Рыбицкая, А. Г. Шмаков, О. П. Коробейников // 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 and T. A. Morgan // Mendeleev Communication. – 2007. – Vol. 17. – №3. – P. 186–187.
10. Shmakov, A. G. Structure of a freely propagating rich CH₄/air flame containing triphenylphosphine oxide and hexabromocyclododecane / A. G. Shmakov, V. M. Shvartsberg, O. P. Korobeinichev, M. W. Beach, T. I. Hu and 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 метано-кислородных 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 CH₄/N₂ and O₂/N₂ 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 трифенилfosфиноксида, гексабромциклогидодекана и бромистого этила на CH₄/O₂/N₂ 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 and O. P. Korobeinichev // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – Vol. 93. – № 9. – P. 1664–1673.
19. Korobeinichev, O. P. Inhibition of atmospheric-pressure H₂/O₂/N₂ 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. Коробейников, О. П. Химия деструкции фосфорорганических соединений в пламенах и в нетермической плазме / О. П. Коробейников, В. М. Шварцберг, А. Г. Шмаков // Химическая физика. – 2008. – Т. 27. – №1 1. – С. 5–27.
 22. Коробейников, О. П. Тушение пожаров с помощью аэрозолей растворов солей / О. П. Коробейников, А. Г. Шмаков, А. А. Чернов, Т. А. Больщова, В. М. Шварцберг, К. П. Куценогий, В. И. Макаров // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46. – № 1. – С. 20–25.
 23. Коробейников, О. П. Особенности механизма ингибиования водородо-кислородных пламен различного состава триметилfosфатом / О. П. Коробейников, И. В. Рыбицкая, А. Г. Шмаков, А. А. Чернов, Т. А. Больщова, 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 and O. P. Korobeinichev // Proceedings of The Combustion Institute. – 2011. – Vol. 33. – P. 2523–2529.
 25. Герасимов, И. Е. Структура пламени H₂/O₂/N₂ с добавкой пентакарбонила железа при атмосферном давлении / И. Е. Герасимов, Д. А. Князьков, А. Г. Шмаков, А. А. Палецкий, В. М. Шварцберг, Т. А. Больщова, О. П. Коробейников // 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 K₄[Fe(CN)₆] Aerosol on the Flame Speed of Methane-Air Flame / Korobeinichev O. P., Shmakov A. G., Chernov A. A., Bolshova T. A., Terenteva Y. S., Borisov G. V. // Procedia Engineering. – 2013. – Vol. 62. – P. 331–336.
29. Коробейников, О. П. Скелетный механизм ингибирования и гашения метано-воздушного пламени добавками триметилfosфата / О. П. Коробейников Т. А. Болькова, А. Г. Шмаков, В. М. Шварцберг // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50. – №2. – С. 9–13.
30. Коробейников, О. П. Скелетный механизм ингибирования и гашения водородного пламени добавками триметилfosфата / О. П. Коробейников, 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. Коробейников, 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. Коробейников, 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.

Список используемых сокращений

БЭ	бромистый этил C_2H_5Br
ГБЦД	гексабромциклогодекан $C_{12}H_{18}Br_6$
ГРД	аэрозольный генератор регулируемой дисперсности
ГФЦФ	гексафтороциклогексофазен $F_6P_3N_3$
ДИМФ	дизизпропилметилфосфонат ($i-C_3H_7O)_2(CH_3)PO$
ДММФ	диметилметилфосфонат, $(CH_3O)_2(CH_3)PO$
ЛИФ	лазерно-индукционная флуоресценция
МВСК	минимальная взрывоопасная концентрация кислорода
МГК	минимальная гасящая концентрация
МОК	минимальная огнетушащая концентрация
МПМС	молекулярно-пучковая масс-спектрометрия
ОВ	отравляющие вещества
РМР	регулятор массового расхода газа
ТМФ	триметилфосфат, $(CH_3O)_3PO$
ТФФО	трифенилфосфиноксид $(C_6H_5)_3PO$
ФОС	фосфороганические соединения
ФСС	фосфорсодержащее соединение
ФТЭФ	три(2,2,2-трифторметил)fosfit $CF_3CH_2O)_3P$
ХО	химическое оружие
ЦАП	цифро-аналоговый преобразователь

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов, Е. Т. Ингибирование цепных реакций: монография / Е. Т. Денисов, В. В. Азатян. – Черноголовка, 1996. – 268 с.
2. Babushok, V. Chemical Limits to Flame Inhibition / V. Babushok, W. Tsang, G. T. Linteris, and D. Reinelt // Combustion and Flame. – 1998. – Vol. 115. – P. 551–560.
3. Babushok, V. Influence of CF₃I, CF₃Br, and CF₃H on High-Temperature Combustion of Methane / V. Babushok, T. Noto, D. R. Burgess, A. Hamins, and W. Tsang // Combustion and Flame. – 1996. – Vol. 107. – P. 351–367.
4. Noto, T. Inhibition Effectiveness of Halogenated Compounds / T. Noto, V. V. Babushok, A. Hamins, and W. Tsang // Combustion and Flame. – 1998. – Vol. 112. – P. 147–160.
5. Biordi, J. C. Flame Structure Studies of CF₃Br-inhibited Methane Flames. II. Kinetics and Mechanisms / J. C. Biordi, C. P. Lazzara, J. F. Papp // Symposium (International) on Combustion. – 1974. – Vol. 15. – №1. – P. 917–932.
6. Westbrook, C. K. Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonations by Halogenated Compounds / C. K. Westbrook // Symposium (International) on Combustion. – 1982. – Vol. 19. – №1. – P. 127–141.
7. Scientific Assessment of Stratospheric Ozone: 1989 / D. L Albritton, R. T. Watson Eds. // World Meteorological Organization. Ozone Research and Monitoring Project – Report № 20. – 1989. – Vol. 1. – P. 473.
8. Tapscott, R. E. Alternative Fire Suppressant Chemicals: A Research Review with Recommendations / R. E. Tapscott, R. S. Sheinson, V. Babushok, M. R. Nyden, and R. G. Gann // Technical Note (NIST TN) - 1443. – 2001. – 84 p.
9. Burgess, D. R. Thermochemical and Chemical Kinetic Data for Fluorinated Hydrocarbons / D. R. Burgess, M. R. Zachariah, P. R. Westmoreland // Progress in Energy and Combustion Science. – 1995. – Vol. 21. – № 6. – P. 453–529.
10. Moore, T. A. An Update on NMERI Cup-Burner Test Results [Электронный ресурс] / T. A. Moore, C. A. Weitz, and R. E. Tapscott // Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference. – 1996. – P. 551–567. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R0301090.pdf.
11. 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.

12. Sheinson, R. S. Fire Suppression Mechanisms: Agent Testing by Cup Burner / R. S. Sheinson, and D. C. Driscoll // Proceedings of the International Conference on CFC and Halon Alternatives, Washington, D.C., USA. – 1989.
13. Hamins, A. Flame Suppression Effectiveness [Электронный ресурс] / A. Hamins, G. Gmurczyk, W. L. Grosshandler, R. G. Rehwoldt, I. Vazquez, T. Cleary, C. Presser, and K. Seshadri // Evaluation of Alternative in-Flight Fire Suppressants for Full-Scale Testing in Simulated Aircraft Engine Nacelles and Dry Bays. NIST Special Publication 861. W. L. Grosshandler, R. G. Gann and W. M. Pitts, Editors. – 1994. – P. 345–465. – Режим доступа: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/SP/nistspecialpublication861.pdf>.
14. Linteris, G. T. Inhibition of Premixed Methane–Air Flames by Fluoroethanes and Fluoropropanes / G. T. Linteris, D. R. Burgess, V. Babushok, M. Zacharian, W. Tsang, and P. Westmoreland // Combustion and Flame. – 1998. – Vol. 113. – P. 164–180.
15. Noto, T. Effect of Halogenated Flame Inhibitors on C1-C2 Organic Flames / T. Noto, V. Babushok, D. R. Jr. Burgess, A. Hamins, W. Tsang, // Symposium (International) on Combustion. – 1996. – Vol. 26. – P. 1377–1383.
16. Баратов, А. Н. Горение – Пожар – Врыв – Безопасность: монография / А. Н. Баратов. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003. – 364 с.
17. Ewing, C. T. The Extinction of Hydrocarbon Flames Based on the Heat-absorption Processes Which Occur in Them / C. T. Ewing, J. T. Hughes, and H. W. Carhart // Fire and Materials. – 1984. – Vol. 8. – P. 148–156.
18. Miller, W. J. Inhibition of Low Pressure Flames / W. J. Miller // Combustion and Flame. 1969. – Vol. 13. – P. 210–212.
19. 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.
20. Reinelt, D. Experimental Study of the Inhibition of Premixed and Diffusion Flames by Iron Pentacarbonyl / D. Reinelt, and G. T. Linteris // Symposium (International) on Combustion. – 1996. – Vol. 26. – P. 1421–1428.
21. Linteris, G. T. Flame Inhibition by Ferrocene and Blends of Inert and Catalytic Agents / G. T. Linteris, M. D. Rumminger, and V. Babushok // Proceedings of the Combustion Institute. – 2000. – Vol. 28. – P. 2965–2972.
22. Miller, D. R. Effects of Various Inhibitors on Hydrogen-Air Flame Speeds / D. R. Miller, R. L. Evers, and G. B. Skinner // Combustion and Flame. – 1963. – Vol. 7. – P. 137–142.
23. Vanpee, M. A Study of Flame Inhibition by Metal Compounds / M. Vanpee, and P. P. Shirodkar // Symposium (International) on Combustion. – 1978. – Vol. 17. – P. 787–795.

24. Ewing, C. T. Flame Extinguishment Properties of Dry Chemicals: Extinction Weights for Small Diffusion Pan Fires and Additional Evidence for Flame Extinguishment by Thermal Mechanisms / C. T. Ewing, F. R. Faith, J. B. Romans, J. T. Hughes, and H. W. Carhart // Journal of Fire Protection Engineering. – 1992. – Vol. 4. – № 2. – P. 35–52.
25. Hamins, A. Extinction of Nonpremixed Flames with Halogenated Fire Suppressants / A. Hamins, D. Trees, K. Seshadri, and H. K. Chelliah // Combustion and Flame. – 1994. – Vol. 99. – P. 221–230.
26. Rosser, W. A. Jr. The Effect of Metal Salts on Premixed Hydrocarbon-Air Flames / W. A. Jr. Rosser, S. H. Inami, and H. Wise // Combustion and Flame. – 1963. – Vol. 7. – P. 107–119.
27. Mawhinney, J. R. Design of water mist fire suppression systems for shipboard enclosures / J.R. Mawhinney // Proceedings of the International Conference on Water Mist Fire Suppression Systems, Boras, Sweden. – 1993. – P. 16–44.
28. Moore, T. A. Laboratory optimization and medium scale screening of iodide salts and water mixtures [Электронный ресурс] / T. A. Moore, C. Weitz, S. McCormick, M. Clauson // Proceedings of the Halon Option Technical Working Conference. – 1996. – P. 477–498. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R0301085.pdf.
29. Shilling, H. Extinction of diffusion flames by ultra fine water mist doped with metal chlorides / H. Shilling, B. Z. Dlugogorski, E. M. Kennedy, E. Leonardi // Proceedings of the Sixth Australasian Heat and Mass Transfer Conference, Begell House, New York. – 1996. – P. 275–282.
30. Zheng, R. Effect of sprays of water and NaCl-water solution on the extinction of laminar premixed methane-air counterflow flames / R. Zheng, K. N. Bray, B. Rogg // Combustion Science and Technology. – 1997. – Vol. 126. – P. 389–401.
31. Lazzarini, A. K. Extinction conditions of non-premixed flames with fine droplets of water and water/NaOH solutions / A. K. Lazzarini, R. H. Krauss, H. K. Chelliah, G. T. Linteris // Proceedings of the Combustion Institute. – 2000. – Vol. 28. – P. 2939–2945.
32. Mesli, B. Extinction limits of opposed jet turbulent premixed methane air flames with sprays of water and NaCl-water solution / B. Mesli, I. Gokalp // Combustion Science and Technology. – 2000. – Vol. 153. – P. 193–202.
33. McDonnell, D. Evaluation of transition metals for practical fire suppression systems / D. McDonnell, B. Z. Dlugogorski, E. M. Kennedy // Proceedings of Halon Option Technical Working Conference. – 2002. – P. 117–124.
34. Hirst, R. Measurement of flame-extinguishing concentrations / R. Hirst, K. Booth // Fire Technology. – 1977. – Vol. 13. – P. 296–315.
35. Hamins, A. Flame extinction by sodium bicarbonate powder in a cup burner / A. Hamins // Symposium (International) on Combustion. – 1998. – Vol. 27. – P. 2857–2864.

36. 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.
37. Liu, J. Experimental study on CH₄/Air fire suppression effectiveness of water mist with metal chloride additives / J. Liu, B. Cong, G. Liao // Book of Abstracts of 32th International Symposium on Combustion. – 2008. – P. 1F03.
38. Везер, Ван Фосфор и его соединения: монография / Ван Везер; под ред. А. И. Шерешевского. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 688 с.
39. 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.
40. Jayaweera, T. M. Suppression of Premixed C₃H₈-Air Flame by Halogen and Phosphorus-Containing Compound / T. M. Jayaweera, W. J. Pitz, C. K. Westbrook // Third Join Meeting of the US Sections of the Combustion Institute. – 2003. – P. C39.
41. Mather, J. D. Fluoroalkyl Phosphorus Compounds NGP Elements: 4D/14/1 [Электронный ресурс] / J. D. Mather, R. E. Tapscott, J. M. Shreeve, R. P. Singh // Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference. – 2003. – P. 1–12. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R0301564.pdf.
42. Morrey, E. Initial Investigation of Combined Fire Extinguishing Efficiency of Novel Phosphorus-Containing Compounds in Potential Delivery Media [Электронный ресурс] / E. Morrey, L. Knutsen // Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference. – 2003. – P. 1–10. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R0301565.pdf.
43. MacDonald, M. A. Inhibition of Non-Premixed Flames by Dimethyl Methylphosphonate [Электронный ресурс] / M. A. MacDonald, T. M. Jayaweera, E. M. Fisher, and F. C. Gouldin // Technical Meeting of the Central States Section of the Combustion Institute. – 1997. – P. 1–5. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/MacDonald-Inhibition-of-non-premixed-flames-by-dimethyl-methylphosphonate.pdf.
44. MacDonald, M. A. Variation of Chemically Active and Inert Flame-Suppression Effectiveness with Stoichiometric Mixture Fraction / M. A. MacDonald, T. M. Jayaweera, E. M. Fisher, F. C. Gouldin // Symposium (International) on Combustion. – 1998. – Vol. 27. – P. 2749–2756.
45. 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.
46. 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. Mizolek, and V. I. Babushok // Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference. – 2000. – Р. 141–153. – Режим доступа: https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=909070.
47. Kaizerman, J. A. Advanced Streaming Agent Development, Volume III: Phosphorus Compounds / J. A. Kaizerman, and R. E. Tapscott // WL-TR-96-XXX, NMERI Report No. 96/5/32540, Vol. 3/ – Wright Laboratory (WL/FIVCF), Tyndall Air Force Base, Florida and Applied Research Associates, Inc., Tyndall Air Force Base, Florida. – 1996. – 78 p.
48. Tapscott, R. E. Identification and Proof Testing of New Total Flooding Agents: Combustion Suppression Chemistry and Cup Burner Testing, Final Report [Электронный ресурс] / R. E. Tapscott, J. D. Mather, E. W. Heinonen, J. L. Lifke, and T. A. Moore // NMERI Report No. 97/6/33010, U. S. Department of Defense, Strategic Environmental Research and Development Program and Defense Advance Research Projects Agency, Arlington, Virginia, May 1998. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/Topscott-identification-and-proof-testing-of-new-total-flooding-agents-combustion-suppressions-chemistry.pdf.
49. Jayaweera, T. M. Flame suppression by aqueous solutions: Ph.D. thesis / Tina Melissa Jayaweera. – Cornell University, USA. – May, 2002. – 412 p.
50. Баратов, А.Н. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности: монография / А. Н. Баратов, Е. Н. Иванов – М.: Химия, 1979. – 365 с.
51. 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. – Р.260–271.
52. Saso, Y. Binary CF₃Br- and CHF₃-inert flame suppressants: effect of temperature on the flame inhibition effectiveness of CF₃Br and CHF₃ / Y. Saso, Y. Ogawa, N. Saito, H. Wang // Combustion and Flame. – 1999. – Vol. 118. – №3. – Р. 489–499.
53. Лордкипанидзе, Д. Н. Закономерности совместного влияния различных ингибиторов на разветвлено-цепной процесс: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Лордкипанидзе Давид Николаевич. – Москва; Тбилиси, 1982. - 180 с.
54. Лордкипанидзе, Д. Н. Исследование совместного действия добавок пропана и окиси азота на горение водорода / Д. Н. Лордкипанидзе, В. В. Азатян, З. Г. Дзоценидзе, М. Д. Мусеридзе // Сакартвелос ССР Мецниеребата Академиис моамбе, Сообщ. АН ГрузССР. – 1980. – Т. 99. – № 1. – С. 117–120.
55. Азатян, В. В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов: монография / В. В. Азатян – Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2017. – 448 с.

56. Прокопенко, В. М. Ингибирирование горения и взрыва метано-воздушных смесей в присутствии угольной пыли / В. М. Прокопенко, С. К. Абрамов, В. В. Азатян // Горение и взрыв. – 2016. – Т.9. – №1. – С. 21–27.
57. Азатян, В. В. Газовый состав для предотвращения воспламенения и взрыва метано-воздушных смесей / В. В. Азатян, Г. Р. Баймуратова, С. В. Вавилов, Н. П. Копылов, Т. Р. Тимербулатов, Ю. Н. Шебеко // Патент РФ № 2444391. – 2012.03.10. – Бюл. № 7.
58. Азатян, В. В. Синергизм действия ингибиторов и инертных разбавителей на газофазные процессы горения / В. В. Азатян, Г. Р. Баймуратова, И. А. Болодъян, В. Ю. Навcenя, Ю. Н. Шебеко // Пожарная безопасность. – 2010. – Т. 7. – № 2. – С. 81–84.
59. Азатян, В. В. Синергизм в процессах горения / В. В. Азатян, С. К. Абрамов, Г. В. Балаян, В. М. Прокопенко, Н. В. Чапышева // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57. – № 5. – С. 588–591.
60. Ильин, С. Б. Изучение химии деструкции диметилметилfosфоната в водород-кислородных пламёнах методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Ильин Сергей Борисович. – Новосибирск, 1998. – 175 с.
61. Johnston Atoll Chemical Agent Disposal System. Volume 1. Final Second Supplemental Environmental Impact Statement for the Storage and Ultimate Disposal of the European Chemical Munitions Stockpile. 1990 [Электронный ресурс], – 1990. – 264 p. – Режим доступа: <https://hdl.handle.net/2027/ien.35556030208433>.
62. Demilitarization and Disposal of U.S. Chemical Warfare Agent and Munitions. Conference on Disarmament. Ad Hoc Committee on Chemical Weapons. CD/CW/WP.265. – Geneva: UN, 11 Dec. 1989. – 12 p.
63. 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>.
64. 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.
65. Twarowski, A. J. Photometric determination of the rate of H₂O formation from H and OH in the presence of phosphine combustion products / A. J. Twarowski // Combustion and Flame. – 1993. – Vol. 94. – P. 341–348.
66. Twarowski, A. J. Reduction of a phosphorus oxide and acid reaction set / A. J. Twarowski // Combustion and Flame. – 1995. – Vol. 102. – P. 41–54.
67. Twarowski, A. J. The Temperature Dependence of H+OH Recombination in Phosphorus Oxide Containing Combustion Gases / A. J. Twarowski // Combustion and Flame. – 1996. – Vol. 105. – P. 407–413.

68. 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.
69. 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.
70. 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.
71. Шварцберг, В. М. Изучение структуры водородо-кислородных и метано-кислородных разреженных пламен с добавкой триметилfosфата: дис. ... канд. хим. наук: 01.04.17 / Шварцберг Владимир Маркович. – Новосибирск, 2000. – 121 с.
72. 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.
73. Коробейников, О. П. Химия деструкции фосфорорганических соединений в водородно-кислородных пламенах / О. П. Коробейников, В. М. Шварцберг, С. Б. Ильин // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т. 33. – № 3. – С. 32–48.
74. 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.
75. 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.
76. К. Мелиус [Электронный ресурс] (Carl Melius' Home Page) – Режим доступа: <https://web.archive.org/web/19990210122807/http://herzberg.ca.sandia.gov/~melius/>.
77. 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.
78. 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.
79. 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.

80. Korobeinichev, O. P. The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames
Flames—I: Quantitative Determination of Final Phosphorus-Containing Species in Hydrogen-
Oxygen Flames / O. P. Korobeinichev, S. B. Ilyin, V. M. Shvartsberg, A. A. Chernov // Combustion
and Flame. – 1999. – Vol. 118. – P. 718–726.
81. Press, W. H. Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing: монография / W. H. Press, B.
P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling. – Cambridge University Press, Cambridge,
New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney, 1986. – 818 p.
82. Большова, Т.А. Исследование структуры и скорости распространения водородно-, метано-
и пропано-кислородных пламен с добавками триметилfosфата методом численного
моделирования: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Большая Татьяна Анатольевна. –
Новосибирск, 2006. – 152 с.
83. Большая, Т. А. Промотирование и ингибиование водородно-кислородного пламени
добавками триметилfosфата / Т. А. Большая, О. П. Коробейничев // Физика горения и
взрыва. – 2006. – Т. 42. – № 5. – С. 3–13.
84. 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>.
85. Glaude, P. A. Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanisms for Incineration of
Organophosphorus and Fluoro-Organophosphorus Compounds / P. A. Glaude, C. Melius, W. J.
Pitz, C. K. Westbrook // Proceedings of the Combustion Institute. – 2002. – Vol. 29. – P. 2469–
2476.
86. Glaude, P. A. Kinetic study of the combustion of organophosphorus compounds / P. A. Glaude, H.
J. Curran, W. J. Pitz, and C. K. Westbrook // Proceedings of the Fall Meeting of the Western States
Section of the Combustion Institute. – 1999. – P. 1–15.
87. 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.
88. Mackie, J. C. Reactions of phosphorus-containing species of importance in the catalytic
recombination of H + OH: quantum chemical and kinetic studies / J. C. Mackie, G. B. Bacska, N.
L. Haworth // Journal of Physical Chemistry. – 2002. – Vol. A106. – P. 10825–10830.

89. 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.
90. Rumminger, M. D. Temperature Rerions of Optimal Chemical Inhibition of Premixed Flames / M. D. Rumminger, V. I. Babushok, and G. T. Linteris // Proceedings of the Combustion Institute. – 2002. – Vol. 29. – P. 329–336.
91. Womeldorf, C. Lean flammability limit as a fundamental refrigerant property: Phase I [Электронный ресурс] / C. Womeldorf, M. King, W. Grosshandler // NIST Interim Technical Report DOE/CE/23810-58. – 1995. – 32 p. – Режим доступа: https://mafiadoc.com/download/lean-flammability-limit-as-a-fundamental-refrigerant-property_59ef88471723dd3960ee745d.html.
92. Womeldorf, C. Lean flammability limit as a fundamental refrigerant property: Phase II [Электронный ресурс] / C. Womeldorf, W. Grosshandler // NIST Interim Technical Report DOE/CE/23810-68. – 1996. – 46 p. – Режим доступа: http://www.ahrinet.org/App_Content/ahri/files/RESEARCH/Technical%20Results/MCLR-Program/Lean%20Flammability%20Limit%20as%20a%20Fundamental%20Refrigerant%20Property-Phase%20II-Womeldorf%20and%20Grosshandler-1996-DOE-CE-23810-68.pdf.
93. Grosshandler, W. Lean flammability limit as a fundamental refrigerant property: Phase III [Электронный ресурс] / W. Grosshandler, M. Donnelly, C. Womeldorf // NIST Interim Technical Report DOE/CE/23810-98. – 1998. – 124 p. – Режим доступа: https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc685170/m2/1/high_res_d/329530.pdf.
94. Grosshandler, W. Transient Application, Recirculating Pool Fire, Agent Effectiveness Screen: Final Report NISTIR 6733, NGP Project 3A/2/890 [Электронный ресурс] / W. Grosshandler, A. Hamins, K. McGrattan, C. Presser – 2001. – 46 p. – Режим доступа: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/IR/nistir6733.pdf>.
95. 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. – P. 2345–2352.
96. Du, D. X. Experiments on the sooting limits of aerodynamically-strained diffusion flames / D. X. Du, R. L. Axelbaum, C. K. Law // Symposium (International) on Combustion. – 1989. – Vol. 22. – P. 387–394.

97. Milne, T. A. The use of counterflow diffusion flame in studies of inhibition effectiveness of gaseous and powdered agents / T. A. Milne, C. L. Green, D. K. Benson // Combustion and Flame. – 1970. – Vol. 15. – P. 255–263.
98. Kent, J. H. Extinction of laminar diffusion flames for liquid fuels / J. H. Kent, F. A. Williams // Symposium (International) on Combustion. – 1975. – Vol. 15. – P. 315–325.
99. Niioka, T. Experimental study on inhibited diffusion and premixed flames in a counterflow system / T. Niioka, T. Mitani, M. Takahashi // Combustion and Flame. – 1983. – Vol. 50. – P. 89–97.
100. Seshadri, K. The asymptotic structure of inhibited nonpremixed methane-air flames / K. Seshadri, N. Ilincic // Combustion and Flame. – 1995. – Vol. 101. – P. 271–294.
101. Зельдович, Я. Б. К теории горения неперемешанных газов / Я. Б. Зельдович // Журнал технической физики. – 1949. – Т. 19. – № 10. – С. 1199–1210.
102. Spalding, D. B. A Theory of the Extinction of Diffusion Flames / D. B. Spalding // Fuel. – 1954. – Vol. 33. – №3. – P. 255–273.
103. Potter, A. E. A Novel Combustion Measurement Based on the Extinguishment of Diffusion Flames / A. E. Potter, J. N. Butler // ARS Journal. – 1959. – Vol. 29. – №1. – P. 54–56.
104. Potter, A. E. Apparent flame strength: A measure of maximum reaction rate in diffusion flames / A. E. Potter, S. Heimel, J. N. Butler // Symposium (International) on Combustion. – 1961. – Vol. 8. – № 1. – P. 1027–1034.
105. Гремячкин, В. М. Об устойчивости плоского пламени в потоке с градиентом скорости / В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов // «Горение и взрыв», Материалы 3-го Всесоюзного Симпозиума. – М.: Наука, 1972. – С. 305–308.
106. Шлихтинг, Г. Теория пограничного слоя: монография / Шлихтинг, Г; Пер. с нем. Г. А. Вольперта ; Под ред. В. С. Авдуевского и В. Я. Лихушина. – Москва : Изд-во иностр. лит., 1956. – 528 с.
107. Williams, F. A. Progress in knowledge of flamelet structure and extinction / F. A. Williams // Progress in Energy and Combustion Science. – 2000. – Vol. 26. – P. 657–682.
108. Tsuji, H. The counterflow diffusion flame in the forward stagnation region of a porous cylinder / H. Tsuji and I. Yamaoka // Symposium (International) on Combustion. – 1967. – Vol. 11. – P. 979–984.
109. Tsuji, H. The structure of counterflow diffusion flame in the stagnation region of a porous cylinder / H. Tsuji and I. Yamaoka // Symposium (International) on Combustion. – 1969. – Vol. 12. – P. 997–1005.
110. Ablow, C. M. A Model Relating Extinction of the Opposed-Flow Diffusion Flame to Reaction Kinetics / C. M. Ablow, H. Wise // Combustion and Flame. – 1974. – Vol. 22. – P. 23–24.

111. Hahn, W. A. NO_x formation in flat, laminar, opposed jet methane diffusion flames / W. A. Hahn and J. O. L. Wendt // Symposium (International) on Combustion. – 1981. – Vol. 18. – P. 121–131.
112. Dixon-Lewis, G. Calculation of the structure and extinction limit of a methane-air counterflow diffusion flame in the forward stagnation region of a porous cylinder / G. Dixon-Lewis, T. David, P. H. Gaskell, S. Fukatani, H. Jinno, J. A. Miller, R. J. Kee, M. D. Smooke, N. Peters, E. Effelsberg, J. Warnatz, and F. Behrendt // Symposium (International) on Combustion. – 1985. – Vol. 20. – P. 1893–1904.
113. Miller, J. A. Computation of the structure and extinction limit of a methane-air stagnation point diffusion flame / J. A. Miller, R. J. Kee, M. D. Smooke, and J. F. Grcar // Proceedings of the Western States Section of the Combustion Institute meeting. – 1984. – WSS/CI 84-10.
114. Lutz, A. E. Chemkin Collection, Unlimited Release / A. E. Lutz, R. J. Kee, J. F. Grcar, F. M. Rupley // Sandia National Laboratories, Livermore, CA. – 1997.
115. Smyth, K. C. The effect of CF₃I compared to CF₃Br on OH· and soot concentrations in CO-flowing propane/air diffusion flames / K. C. Smyth and D. A. Everest // Symposium (International) on Combustion. – 1996. – Vol. 26. – P. 1385–1393.
116. Seshadri, K. Laminar flow between parallel plates with injection of a reactant at high reynolds number / K. Seshadri, F. A. Williams // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1978. – Vol. 21. – P. 251–253.
117. Papas, P. Extinction of non-premixed methane- and propane-air counterflow flames inhibited with CF₄, CF₃H and CF₃Br / P. Papas, J. W. Fleming, R. S. Sheinson // Symposium (International) on Combustion. – Vol. 26. – P. 1405–1411.
118. Papas, P. Effects of pressure and dilution on the extinction of counterflow nonpremixed hydrogen-air flames / P. Papas, I. Glassman, C. K. Law // Symposium (International) on Combustion. – 1994. – Vol. 25. – P. 1333–1339.
119. Chelliah, H. K. An experimental and theoretical investigation of the dilution, pressure and flow-field effects on the extinction condition of the methane-air-nitrogen diffusion flames / H. K. Chelliah, C. K. Law, T. Ueda, M. D. Smooke, F. A. Williams // Symposium (International) on Combustion. – 1991. – Vol. 23. – P. 503–511.
120. Fisher, E. M. Determination of the strain in counterflow diffusion flames from flow conditions / E. M. Fisher, B. A. Williams, J. W. Fleming // Proceedings of the Eastern States Section of the Combustion Institute. – 1997. – P. 191–194.
121. Jayaweera, T. M. A Novel Method for Evaluating the Effectiveness of Low Volatility Flame Inhibitors with an Opposed-Jet Burner [Электронный ресурс] / T. M. Jayaweera, M. A. MacDonald, E. M. Fisher, F. C. Gouldin // Proceedings of the Eastern States Section of the

Combustion Institute. – 1997. – Р. 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.

122. Skaggs, R. R. Spectroscopic studies of inhibited opposed flow propane/air flames [Электронный ресурс] / R. R. Skaggs, R. G. Daniel, A. W. Mizolek, K. L. McNesby // Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference. – 1999. – Р. 117–131. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R9902713.pdf.
123. 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. – Р. 668–683.
124. 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. – Р. 1393–1401.
125. 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, – Р. 91–116.
126. 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. – Р. 16–24.
127. 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. – Р. 207–219.
128. Tanoff, M. A. C1 and C2 Fluorinated Hydrocarbon Effects on the Extinction Characteristics of Methane vs. Air Counterflow Diffusion Flames [Электронный ресурс] / M. A. Tanoff, R. R. Dobbins, M. D. Smooke, D. R. F. Burgess Jr., M. R. Zachariah, W. Tsang, P. R. Westmoreland // Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference. – 1997. – Р. 116–126. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R0301108.pdf.
129. Lentati, A. M. Dynamics of Water Droplets in a Counterflow Field and their Effect on Flame Extinction / A. M. Lentati and H. K. Chelliah // Combustion and Flame. – 1998. – Vol. 115. – Р. 158–179.
130. Lenlati, A. M. Physical, thermal and chemical effects of fine-water droplets in extinguishing counterflow diffusion flames / A. M. Lenlati and H. K. Chelliah // Symposium (International) on Combustion. – 1998. – Vol. 27. – Р. 2839–2846.

131. 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.
132. Rumminger, M. D. Inhibition of premixed carbon monoxide-hydrogen-oxygen-nitrogen flames by iron pentacarbonyl / M. D. Rumminger, G. T. Linteris // Combustion and Flame. – 2000. – Vol. 120. – P. 451–464.
133. Rumminger, M. D. The role of particles in the inhibition of premixed flames by iron pentacarbonyl / M. D. Rumminger, G. T. Linteris // Combustion and Flame. – 2000. – Vol. 123. – P. 82–94.
134. Rumminger, M. D. The role of particles in the inhibition of counterflow diffusion flames by iron pentacarbonyl / M. D. Rumminger, G. T. Linteris // Combustion and Flame. – 2002. – Vol. 128. – P. 145–164.
135. 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.
136. Kim, K. B. Reduction of soot emissions by iron pentacarbonyl in isooctane diffusion flames / K. B. Kim, K. A. Masiello, D. W. Hahn // Combustion and Flame. – 2008. – Vol. 154. –P. 164–180.
137. Zhang, J. Soot suppression by ferrocene in laminar ethylene/air nonpremixed flames / J. Zhang, C. M. Megaridis // Combustion and Flame. – 1996. – Vol. 105. – P. 528–540.
138. Howard, J. B. Soot control by fuel additives / J. B. Howard, W. J. Kausch Jr.// Progress in Energy and Combustion Science. – 1980. – Vol. 6. – P. 263–276.
139. Marsh, N. D. Evaluation of organometallic fuel additives for soot suppression / N. D. Marsh, I. Preciado, E. G. Eddings, A. F. Sarofim // Combustion Science and Technology. – 2007. – Vol. 179. – P. 987–1001.
140. Brezinsky, K. Gas-phase combustion synthesis of materials / K. Brezinsky // Symposium (International) on Combustion. – 1996. – Vol. 26. – P. 1805–1816.
141. Wooldridge, M. S. Gas-phase combustion synthesis of particles / M. S. Wooldridge // Progress in Energy and Combustion Science. – 1998. – Vol. 24. – P. 63–87.
142. Roth, P. Particle synthesis in flames / P. Roth // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – Vol. 31. – P. 1773–1788.
143. Janzen, C. Characteristics of Fe_2O_3 nanoparticles from doped low-pressure $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ flames / C. Janzen, P. Roth, B. Rellinghaus // Journal of Nanoparticle Resseach. – 1999. – Vol. 1. – P. 163–167.
144. Janzen, C. Formation and characteristics of Fe_2O_3 nano-particles in doped low pressure $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ flames / C. Janzen, P. Roth // Combustion and Flame. – 2001. – Vol. 125. – P. 1150–1161.

145. 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.
146. Wlokas, I. Measurement and simulation of Fe-atom concentration in premixed $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -doped low-pressure H_2/O_2 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.
147. Scholte, T. G. The influence of small quantities of hydrogen and hydrogen compounds on the burning velocity of carbon monoxide-air flames / T. G. Scholte, P. B. Vaags // Combustion and Flame. – 1959. – Vol. 3. – P. 503–524.
148. Dixon-Lewis, G. The oxidation of hydrogen and carbon monoxide / G. Dixon-Lewis, D. J. Williams // Comprehensive Chemical Kinetics. – 1977. – Vol 17. – P. 1–248.
149. Gardiner, W.C. Jr. / W. C. Gardiner Jr., D. B. Olson // Annual Review of Physical Chemistry. – 1980. – Vol. 31. – P. 377–399.
150. Westbrook, C. K. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion / C. K. Westbrook, F. L. Dryer // Progress in Energy and Combustion Science. – 1984. – Vol. 10. – P. 1–57.
151. Yetter, R. A. A comprehensive reaction mechanism for carbon monoxide/hydrogen/oxygen kinetics / R. A. Yetter, F. L. Dryer, H. Rabitz, // Combustion Science and Technology. – 1991. – Vol. 79. – P. 97–128.
152. Kim, T. J. New results on moist CO oxidation: high pressure, high temperature experiments and comprehensive kinetic modeling / T. J. Kim, R. A. Yetter, F. L. Dryer // Symposium (International) on Combustion. – 1994. – Vol. 25. – P. 759–766.
153. Mueller, M. A. Flow reactor studies and kinetic modeling of the H_2/O_2 reaction / M. A. Mueller, T. J. Kim, R. A. Yetter, F. L. Dryer // International Journal Chemical Kinetics. –1999. – Vol. 31. – P. 113–125.
154. Davis, S. G. An optimized kinetic model of H_2/CO combustion / S. G. Davis, A. V. Joshi, H. Wang, F. Egolfopoulos // Proceedings of the Combustion Institute. – 2005. – Vol. 30. – P. 1283–1292.
155. Saxena, P. Testing a small detailed chemical-kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide / P. Saxena, F. A. Williams // Combustion and Flame. – 2006. – Vol. 145. – P. 316–323.

156. Natarajan, J. Laminar flame speeds of H₂/CO mixtures: Effect of CO₂ dilution, preheat temperature, and pressure / J. Natarajan, T. Lieuwen, J. Seitzman // Combustion and Flame. – 2007. – Vol. 151. – P. 104–119.
157. Sun, H. High-pressure laminar flame speeds and kinetic modeling of carbon monoxide/hydrogen combustion / H. Sun, S. I. Yang, G. Jomaas, C. K. Law // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – Vol. 31. – P. 439–446.
158. McLean, I. C. The use of carbon monoxide/hydrogen burning velocities to examine the rate of the CO+OH reaction / I. C. McLean, D. B. Smith, S. C. Taylor // Symposium (International) on Combustion. – 1994. – Vol. 25. – P. 749–757.
159. Hassan, M. I. Properties of laminar premixed CO/H₂/air flames at various pressures / M. I. Hassan, K. T. Aung, G. M. Faeth // Journal of Propulsion and Power. – 1997. – Vol. 13. – P. 239–245.
160. Li, J. A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion / J. Li, Z. Zhao, A. Kazakov, M. Chaos, F. L. Dryer and J. J. Scire Jr. // International Journal of Chemical Kinetics. – 2007. – Vol. 39. – P. 109–136.
161. Safieh, H. Y. Experimental study of inhibition induced by CF₃BR in a CO-H₂-O₂-Ar flame / H. Y. Safieh, J. Vandooren and P. J. Van Tiggelen // Symposium (International) on Combustion. – 1982. – Vol. 19. – P. 117–126.
162. Vandooren, J. The inhibiting effect of CF₃H on the structure of a stoichiometric H₂/CO/O₂/Ar flame / J. Vandooren, F. Nelson da Cruz and P. J. Van Tiggelen // Symposium (International) on Combustion. – 1989. – Vol. 22. – P. 1587–1595.
163. Linteris, G. T. Numerically predicted structure and burning velocity of premixed CO-Ar- O₂-H₂ flames inhibited by CF₃H / G. T. Linteris // Combustion and Flame. – 1996. – Vol. 107. – P. 72–84.
164. Chang, W. D. A computational study of chlorine inhibition of CO flames / W. D. Chang, S. B. Karra, S. M. Senkan // Combustion and Flame. – 1987. – Vol. 69. – P. 113–122.
165. Palmer H. B. Chlorine inhibition of carbon monoxide flames / H. B. Palmer and D. J. Seery // Combustion and Flame. – 1960. – Vol. 4. – P. 213–221.
166. Pearce, E. M. Thermal analysis in polymer flammability / E. M. Pearce, Y. P. Khanna, D. Raucher // Thermal Characterization of Polymeric Materials. – 1981. – P. 793–843.
167. Wang, F.C.-Y. Polymer additive analysis by pyrolysis–gas chromatography II. Flame retardants / F. C.-Y. Wang // Journal of Chromatography A. – 2000. – Vol. 886. – №1-2. – P. 225–235.
168. Luijk, R. Thermal degradation characteristics of high impact polystyrene/decabromodiphenylether/antimony oxide studied by derivative thermogravimetry and temperature resolved pyrolysis-mass spectrometry: formation of polybrominated

- dibenzofurans, antimony (oxy) bromides and brominated styrene oligomers / R. Luijk, H. A. J. Govers, G. B. Eijkel, J. Boon // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1991. – Vol. 20. – P. 303–319.
169. Barontini, F. The Use of TG-FTIR Technique for the Assessment of Hydrogen Bromide Emissions in the Combustion of BFRS / F. Barontini, K. Marsanich, V. J. Cozzani // Thermal Analysis and Colorimetry. – 2004. – Vol. 78. – P. 599–619.
170. Law, C. K. Combustion at a crossroads: Status and prospects / C. K. Law // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – Vol. 31. – P. 1–29.
171. Mauss, F. Reduced reaction mechanisms for premixed hydrogen flames / F. Mauss, N. Peters, B. Rogg, F. A. Williams // 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.
172. Mauss, F. Reduced reaction mechanisms for premixed methane-air flames / F. Mauss, N. Peters // Reduced Kinetics Mechanisms for Applications in Combustion Systems (Lecture Notes in Physics) / N. Peters, B. Rogg (Eds). – New York: Springer-Verlag, 1993. – P. 58–75.
173. Boivin, P. An explicit reduced mechanism for H₂ — air combustion / P. Boivin, C. Jimenez, A. L. Sanchez, F. A. Williams // Proceedings of the Combustion Institute. – 2011. – Vol. 33. – P. 517–523.
174. Boivin, P. A four-step reduced mechanism for syngas combustion / P. Boivin, C. Jimenez, A. L. Sanchez, F. A. Williams // Combustion and Flame. – 2011. – Vol. 158. – P. 1059–1063.
175. Maroteaux, F. Development of a reduced n-heptane oxidation mechanism for HCCI combustion modeling / F. Maroteaux, L. Noel // Combustion and Flame. – 2006. – Vol. 146. – P. 246–267.
176. Curran, H. J. A Comprehensive Modeling. Study of n-Heptane Oxidation / H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, C. K. Westbrook // Combustion and Flame. – 1998. – Vol. 114. – P. 149–177.
177. Ra, Y. A Reduced Chemical Kinetic Model for IC Engine Combustion Simulations with Primary Reference Fuels / Y. Ra, R. D. Reitz // Combustion and Flame. – 2008. – Vol. 155. – P. 713–738.
178. Harstad, K. A model of reduced oxidation kinetics using constituents and species: Iso-octane and its mixtures with n-pentane, iso-hexane and n-heptane / K. Harstad, J. Bellan // Combustion and Flame. – 2010. – Vol. 157. – № 11. – P. 2184–2197.
179. Tanaka, S. reduced chemical kinetic model for HCCI combustion of primary reference fuels in a rapid compression machine / S. Tanaka, F. Ayala, J. C. Keck // Combustion and Flame. – 2003. – Vol. 133. – P. 467–481.

180. Tsurushima, T. A new skeletal PRF kinetic model for HCCI combustion / T. Tsurushima // Proceedings of the Combustion Institute. – 2009. – Vol. 32. – P. 2835–2841.
181. Tihay, V. Skeletal and global mechanisms for the combustion of gases released by crushed forest fuels /V. Tihay, P.-A. Santoni, A. Simeoni, J.-P. Garo, J.-P. Vantelon // Combustion and Flame. – 2009. – Vol. 156. – P. 1565–1575.
182. Leroy, V. Reduced mechanism for the combustion of evolved gases in forest fires / V. Leroy, E. Leoni, P. A. Santoni // Combustion and Flame. – 2008. – Vol. 154. – P. 410–433.
183. Алексанов, Ю. В. О способе получения диспергированной жидкости с газом при помощи поршневой машины и его возможных применениях / Ю. В. Алексанов, А. Е. Левушов, А. А. Логвинов, А. А. Локтев, Е. Е. Мешков // Сборник трудов III Научно-технической конференции “Научно-инновационное сотрудничество”. Часть 1. – Москва, 2004. – С. 169–170.
184. Корольченко, А. Я. Технология импульсного водяного пожаротушения IFEX 3000 / А. Я. Корольченко // Пожаровзрывоопасность. – 2000. – №2. – С. 3–5.
185. Пат. 2220009 Российская Федерация, МПК B05B 17/04 (2000.01). Способ получения смеси диспергированной жидкости с газом / Е. Е. Мешков, Н. В. Невмержицкий; заявитель и патентообладатель Российский федеральный ядерный центр - Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики. № 2001123009/12; заявл. 16.07.2001 ; опубл. 27.12.2003, Бюл. № 36.
186. Пат. 2074544 Российская Федерация, МПК A62C 2/00 (1995.01). Способ пожаротушения газожидкостной смесью и газожидкостная форсунка для его осуществления / В. С. Терпигорьев, Ю. И. Соколов, О. П. Щербаков ; заявитель и патентообладатель В. С. Терпигорьев, М. Ю. Соколов, О. П. Щербаков, "GINGE KERR AS". – № 94 94008979 ; заявл. 10.03.1994 ; опубл. 27.02.1997.
187. Пат. 2126282 Российская Федерация, МПК 62C 3/00 (1995.01), A62C 13/62 (1995.01), A62C 35/00 (1995.01), A62C 35/62 (1995.01). Способ пожаротушения и установка для осуществления этого способа / Г. Сундхольдм; заявитель и патентообладатель Геран Сундхольм (FI). – №95109639/12 ; заявл. 19.10.1993 ; опубл. 20.02.1999.
188. Пат. 2193908 Российская Федерация, МПК A62C 35/02 (2000.01). Установка для тушения пожара / В. С. Терпигорьев, О. П. Щербаков, В. М. Малинов; заявитель и патентообладатель В. С. Терпигорьев, О. П. Щербаков, В. М. Малинов – № 2001107386/12 ; заявл. 20.03.2001 опубл. 10.12.2002, Бюл. № 34.
189. Пат. 2209124 Российская Федерация, МПК B05B 1/08 (2000.01). Устройство для получения струи жидкости с управляемой дисперсностью капель / Ю. С. Алексеев, В. В. Донец, А. Н. Заволока, В. Ф. Кравчуковский, А. П. Кремена, А. А. Нода, Н. Ф. Свириденко, В. В.

Сербин ; заявитель и патентообладатель А. А. Нода – № 2001120910/12; заявл. 27.07.2001 ; опубл. 27.07.2003 Бюл. № 21.

190. Пат. 2131379 Российская Федерация, МПК B64D 1/16 (1995.01). Способ пожаротушения с использованием летательного аппарата и устройство для его осуществления / Ю. В. Зуев, А. В. Карпышев, И. А. Лепешинский; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский институт низких температур при Московском государственном авиационном институте - техническом университете. – № 98101933/28 ; заявл. 06.02.1998 ; опубл. 10.06.1999.
191. Пат. 2107554 Российская Федерация, МПК B05B 7/00 (1995.01), A01G 25/00 (1995.01), A62C 31/02 (1995.01). Способ создания газокапельной струи, установка для её осуществления и сопло для создания газокапельной струи / Ю. В. Зуев, А. В. Карпышев, И. А. Лепешинский; заявитель т патентообладатель Научно-исследовательский институт низких температур при Московском государственном авиационном институте (техническом университете). – № 96113451/25 ; заявлю 08.07.1996 ; опубл. 27.03.1998.
192. Алексанов, Ю. В. Взаимодействие диспергированной воды с пламенем / Ю. В. Александров, М. В. Близнецова, Ю. А. Власов, В. И. Дудин, А. Е. Левушов, А. И. Логвинов, С. А. Ломтев, Е. Е. Мешков // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29. – №. 6. – С. 1–6.
193. Пожарные машины газоводяного тушения (АГВТ): В кн. Пожарная техника. Часть 2. Пожарные автомобили. – М.: Стройиздат, 1988. – 286 с.
194. Куценогий, К. П. О возможности использования водяного аэрозоля для борьбы с лесными пожарами / К. П. Куценогий; В кн.: Вопросы лесной пирологии. Под ред. Н. П. Курбатского – Красноярск: Институт леса и древесины им. В. Н. Сукачева, 1970. – С. 340–353.
195. Конев Э. В. Физические основы горения растительных материалов: монография / Э. В. Конев – Новосибирск: Наука, 1977. – 239 с.
196. Жихарев, С. С. Моделирование и оптимизация способов тушения пожара диспергированной водой. / С. С. Жихарев, В. Н. Пискунов, С. В. Цыкин, Е. Е. Мешков, М. А. Затевахин, С. Г. Цариченко // Сборник трудов Международной научно-практической конференции "Аэрозоли и безопасность". – Обнинск, 2005. – С. 71–72.
197. Цыкин, С. В. Способ тушения пожара с помощью капсул с водой / С. В. Цыкин Сборник трудов Международной научно-практической конференции "Аэрозоли и безопасность". – Обнинск, 2005. – С. 194–196.
198. Кумагаи, С. Горение: монография / С. Кумагаи; Перев. с японского. – М.: Химия 1979. – 256 с.

199. Vanquickenborne, L. The stabilization mechanism of lifted diffusion flames / L. Vanquickenborne and A. Van Tiggelen // Combustion and Flame. – 1966. – Vol. 10. – P. 59–69.
200. Peters, N. Liftoff characteristics of turbulent jet diffusion flames / N. Peters, F. Williams // AIAA Journal. – 1983. – Vol. 21. – P. 423–429.
201. Byggstoyl, S. Model for flame extinction in turbulent flow / S. Byggstoyl, B. F. Magnussen // Proceedings of the Fourth Symposium on Turbulent Shear, Karlsruhe. – 1983. – P. 10.32–10.38.
202. Schefer, R. W. Stabilization of lifted turbulent-jet flames / R. W. Schefer, M. Namazian and J. Kelly // Combustion and Flame. – 1994. – Vol. 99. – P. 75–86.
203. Полежаев, Ю. В. Законы турбулентного горения струй / Ю. В. Полежаев // Сборник материалов Международной конференции "Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентность". – Москва, 2010. – С. 137–144.
204. Muniz, L. Instantaneous flame-stabilization velocities in lifted-jet diffusion flames / L. Muniz, M. G. Mungal // Combustion and Flame. – 1997. – Vol. 111. – P. 16–30.
205. Oh, J. Acoustic excitation effect on NO_x reduction and flame stability in a lifted non-premixed turbulent hydrogen jet with coaxial air / J. Oh, P. Heo, Y. Yoon // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34. – №18. – P. 7851–7861.
206. Kim, M. Flame-vortex interaction and mixing behaviors of turbulent non-premixed jet flames under acoustic forcing / M. Kim, Y. Choi, J. Oh, Y. Yoon // Combustion and Flame. – 2009. – Vol. 156. – P. 2252–2263.
207. Козлов, В. В. Особенности горения водорода в круглой и плоской микроструе в поперечном акустическом поле и их сравнение с результатами горения пропана в тех же условиях / В. В. Козлов, Г. Р. Грек, О. П. Коробейников, Ю. А. Литвиненко, А. Г. Шмаков // Вестник НГУ. Сер. Физика. – 2014. – Т. 9. – № 1. – С. 79–86.
208. Грек, Г. Р. Особенности горения пропана в круглой и плоской макро-и микроструе в поперечном акустическом поле при малых числах рейнольдса / Г. Р. Грек, М. М. Катасонов, В. В. Козлов, О. П. Коробейников, Ю. А. Литвиненко, А. Г. Шмаков // Вестник НГУ. Сер. Физика. – 2013. – Т. 8. – № 3. – С. 98–120.
209. Agrawal, A. K. Effects of buoyancy on transitional hydrogen gas-jet diffusion flames / A. K. Agrawal, B. W. Albers, K. N. Alammar // Combustion Science and Technology. –2005. – Vol. 177. – № 2. – P. 305–322.
210. Литвиненко, Ю. А. Структура присоединенного диффузионного пламени микроструи водорода, истекающей из щелевого сопла / Ю. А. Литвиненко, Г. Р. Грек, В. В. Козлов, О. П. Коробейников, А. Г. Шмаков // Вестник НГУ. Сер. Физика. – 2015. – Т. 10. – № 2. – С. 52–66.

211. 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. Сер. Физика. – 2015. – Т. 10. – № 2. – С. 27–41.
212. Грек, Г. Р. Особенности диффузионного горения микроструи водорода при различной пространственной ориентации выходного сопла / Г. Р. Грек, В. В. Козлов, О. П. Коробейничев, Ю. А. Литвиненко, А. Г. Шмаков // Вестник НГУ. Сер. Физика. – 2015. – Т. 10. – № 4. – С. 60–76.
213. Козлов, В. В. Горение истекающей в воздух высокоскоростной микроструи водорода / В. В. Козлов, Г. Р. Грек, О. П. Коробейничев, Ю. А. Литвиненко, А. Г. Шмаков // Доклады Академии Наук. – 2016. – Т. 470. – № 2. – С. 166–171.
214. 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.
215. 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.
216. Gao, J. Flame base structures of micro-jet hydrogen/methane diffusion flames / J. Gao, A. Hossain, Y. Nakamura // Proceedings of the Combustion Institute. – 2017. – Vol. 36. – P. 4209–4216.
217. Cheng, T. S. Experimental and numerical investigation of microscale hydrogen diffusion flames / T. S. Cheng, Y.-C. Chao, C.-Y. Wu, Y.-H. Li, Y. Nakamura, K.-Y. Lee, T. Yuan, T. S. Leu // Proceedings of the Combustion Institute. – 2005. – Vol. 30. – P. 2489–2497.
218. Cheng, T. S. Detailed measurement and assessment of laminar hydrogen jet diffusion flames / T. S. Cheng, C. Y. Wu, C. P. Chen, Y.-H. Li, Y.-C. Chao, T. Yuan, T. S. Leu // Combustion and Flame. – 2006. – Vol. 146. – № 1–2. – P. 268–282.
219. Князьков, Д. А. Структура и предельные явления предварительно перемешанных и диффузионных метано-кислородных пламен при атмосферном давлении с добавками фосфорорганических соединений: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Князьков Денис Анатольевич. – Новосибирск, 2006. – 150 с.
220. Meinhard Glass Products, USA. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.meinhard.com>.
221. Korobeinichev, O. P. Study of Effect of Aerosol and Vapors of Organophosphorus Fire Suppressants on Diffusion Heptane and Premixed C₃H₈/air Flames [Электронный ресурс] / O.

- P. Korobeinichev, A. G. Shmakov , V. M. Shvartsberg, D. A. Knyazkov, V. I. Makarov, K. P. Koutsenogii, Yu. N. Samsonov, E. E. Nifantev, I. Y. Kudryavtsev, E. I. Goryunov, V. P. Nikolin, V. I. Kaledin // Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference. – 2003. – Р. 1–11. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R0301562.pdf.
222. Warnatz, J. Combustion: Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation: монография / J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble – Springer Berlin Heidelberg, 2006. – 378 р.
223. Коробейников, О. П. Обоснование метода масс-спектрометрического зондирования пламен конденсированных систем с узкими зонами горения / О. П. Коробейников, А. Г. Терещенко, И. Д. Емельянов, С. Ю. Федоров, Н. Е. Ермолин, В. М. Фомин. Препринт №14. – Новосибирск : ИХКИГ, ИТПМ, НГУ, 1985. – 37 с.
224. Физические величины: справочник / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мелихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
225. EQUIL: a Program for Computing Chemical Equilibria, EQU-036-1, CHEMKIN Collection Release 3.6. [Электронный ресурс] – Reaction Design. 2000. – 23 р. – Режим доступа: <http://www.cvd.louisville.edu/Course/Chemical%20Vapour%20Deposition/Manuals/chemkin/chemkin3equil.pdf>.
226. Гардинер У. мл. Химия горения: монография / У. Гардинер мл., Г. Диксон-Льюис, Р. Целнер, Ю. Трое, Ю. Варнатц, Р. Хэнсон, С. Салимьян, М. Френклах, А. Буркат Пер. с англ.; Под ред. У. Гардинера, мл. – М.: Мир, 1988. – 464 с.
227. 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.
228. 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. Hanson, S. Song, W. C. Jr. Gardiner, V. V. Lissianski, and Z. Qin. – 1999. – Режим доступа: <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>.
229. 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.
230. Баратов, А. Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник / А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук Справ. изд. в 2 книгах – М: Химия, 1990. Книга 1. – 496 с.

231. Ishizuka, S. Determination of flammability limits using a tubular flame geometry / S. Ishizuka // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 1991. – Vol. 4. – P. 185–193.
232. Hichens, R. K. Advantages and Drawbacks of Tubular Flow Burner for Testing Flammability Limits [Электронный ресурс] / R. K. Hichens, B. Z. Dlugogorski, E. M. Z. Kennedy // Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference. – 1999. – P. 1–11. – Режим доступа:
<http://web.archive.org/web/20040514123032/http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2003/pubs/R9902736.pdf>.
233. Hertzberg, M., The theory of flammability limits: natural convection / M. Hertzberg // Report of Investigation. RI-8127, U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines. –1976. – 15 p.
234. Law, C. K. Propagation and extinction of stretched premixed flames / C. K. Law, D. L. Zhu, G. Yu // Symposium (International) on Combustion. – 1988. – Vol. 21. – P. 1419– 1426.
235. Kee, R. J. A Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames / R. J. Kee, J. F. Grcar, M. D. Smooke, and J. A. Miller. – Sandia National Laboratory report SAND85-8240, 1985.
236. Kee, R. J. A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multicomponent Transport Properties / R. J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M. E. Coltrin, and J. A. Miller. – Sandia National Laboratory Report 86-8246, 1986.
237. Kee, R. J. CHEMKIN: A general-purpose, problem-independent, transportable, FORTRAN chemical kinetics code package / R. J. Kee, J. A. Miller, and T. H. Jefferson. – Sandia National Laboratory Report SANBO-8003, 1980.
238. 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.
239. Kee, R. J., A FORTRAN computer code package for the evaluation of gas-phase viscosities, conductivities, and diffusion coefficients / R. J. Kee, J. Warnatz, and J. A. Miller. – Sandia National Laboratory Report SAND83-8209, 1983.
240. Kee, R.J. A Computational Model of the Structure and Extinction of Strained, Opposed Flow, Premixed Methane-Air Flames / R. J. Kee, J. A. Miller, G. H. Evans, and G. Dixon-Lewis // Symposium (International) on Combustion. – 1988. – Vol. 22. – P. 1479–1494.
241. Fendell, F. E. Ignition and extinction in combustion of initially unmixed reactants / F. E. Fendell // Journal of Fluid Mechanics. – 1965. – Vol. 21. – P. 281–303.
242. Linan, A. The asymptotic structure of counterflow diffusion flames for large activation energies / A. Linan // Acta Astronautica. – 1974. – Vol. 1. – P. 1007–1039.

243. Nishioka, M. A flame-controlling continuation method for generating S-curve responses with detailed chemistry / M. Nishioka, C. K. Law, T. Takeno // Combustion and Flame. – 1996. – Vol. 104. – № 33. – P. 328–342.
244. 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.
245. 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.
246. Mache, H. Zur messung der verbrennungsgeschwindigkeit explosiver gasemische / H. Mache, and A. Hebra // Sitzungsber. Österreich. Akad. Wiss. – 1941. – Abt.IIa. – P. 150–157.
247. 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.
248. 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.
249. Кartoшова, И. В. Исследование влияния добавок ингибиторов горения и азотосодержащих веществ на структуру и скорость распространения пламени водородо- и углеводородо-воздушных смесей при атмосферном давлении: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Кartoшова Ирина Викторовна. – Новосибирск, 2010. – 155 с.
250. Bosschaart, K. J. Detailed analysis of the heat flux method for measuring burning velocities / K. J. Bosschaart, L. P. H. De Goey // Combustion and Flame. – 2003. – Vol. 132. – P. 170–180.
251. Korobeinichev, O. P. Inhibition Effect of Organophosphorus Compounds on Structure of Atmospheric Premixed $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ and $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames [Электронный ресурс] / O. P. Korobeinichev, T. A. Bolshova, V. M. Shvartsberg, A. G. Shmakov // Proceedings of Halon Options Technical Working Conferences. – 2002. – P. 1–12. – Режим доступа:
https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R0201317.pdf.
252. Коробейников, О. П. Ингибирование метанкислородных пламен фосфорорганическими соединениями / О. П. Коробейников, В. М. Шварцберг., Т. А. Большова, А. Г. Шмаков, Д. А. Князьков // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38. – № 2. – С. 3–10.

253. Fristrom, R. M. Flame Structure: монография / R. M. Fristrom, A. A. Westenberg. – McGraw-Hill: New York, 1965. – 424 p.
254. Yi, A.C. Probe-induced concentration distortions in molecular-beam mass-spectrometer sampling / A. C. Yi, E. L. Knuth // Combustion and Flame. – 1986. – Vol. 63. – № 3. – P. 369–379.
255. Сковородко, П. А. Исследование возмущений, вносимых в пламя пробоотборным зондом. I. Возмущения газодинамической структуры течения / П. А. Сковородко, А. Г. Терещенко, О. П. Коробейничев, Д. А. Князьков, А. Г. Шмаков // Химическая физика. – 2006. – Т. 25. – № 10. – С. 23–32.
256. Сковородко, П. А. Исследование возмущений, вносимых в пламя пробоотборным зондом. II. Возмущения распределения концентраций компонентов / П. А. Сковородко, А. Г. Терещенко, О. П. Коробейничев, Д. А. Князьков, А. Г. Шмаков // Химическая физика. – 2006. – Т. 25. – № 10. – С. 33–41.
257. Linteris, G. T. Suppression of Cup-Burner Diffusion Flames by Super-Effective Chemical Inhibitors and Inert Compounds [Электронный ресурс] / G. T. Linteris // Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference. – 2001. – Р. 187–196. – Режим доступа: https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=909051.
258. Korobeinichev, O. P. Study of Effectiveness of Flame Suppression by Organophosphorus Compounds in Laboratory and Scaled-Up Tests [Электронный ресурс] / O. P. Korobeinichev, A. G. Shmakov, A. A. Chernov, V. M. Shvartsberg, I. V. Rybitskaya, V. I. Makarov, E. E. Nifantev, I. Y. Kudryavtsev, E. I. Goryunov, V. P. Nikolin // Proceedings of the Halon Options Technical Working Conferences. – 2004. – Р. 1–13. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R0401176.pdf.
259. Adrian, R. J. Development of pulsed laser velocimetry (PLV) for measurement of fluid flow / R. J. Adrian, C. S. Yao // Proceedings of the 8th Biennial Symposium on Turbulence, Rolla, Missouri, USA. – 1984. – Р. 170–186.
260. Stella, A. Application of particle image velocimetry to combusting flows: Design considerations and uncertainty assessment / A. Stella, G. Guj, J. Kompenhans, M. Raffel, H. Richard // Experiments in Fluids. – 2001. – Vol. 30. – Р. 167–180.
261. Dulin V. M., Stereo PIV diagnostics of swirling propane flames / V. M. Dulin, Yu. S. Kozorezov, D. M. Markovich, S. I. Stork, M. P. Tokarev // Proceedings of 13th International Symposium on Flow Visualization (ISFV13), Nice, France. – 2008. – Р. 1–10.
262. Tokarev, M. P. Adaptive algorithms for PIV image processing / M. P. Tokarev, D. M. Markovich, A. V. Bil'skii // Vychislitelnie Tekhnologii. – 2007. – Vol. 12. – № 3. – Р. 109–131.
263. Пат. 50266 СССР, МПК A01M 7/00 (1980.01). Аэрозольный генератор / В. М. Сахаров, К. П. Куценогий, Н. Н. Верховская, А. Н. Анкилов, В. И. Макаров, Е. М. Киров; заявитель и

патентообладатель Институт химической кинетики и горения СО АН СССР. – № 80 3213463; заявл. 09.12.1980 ; опубл. 15.08.1982, Бюл. №30.

264. Сахаров, В. М. Конструктивные и режимные характеристики аэрозольного генератора с регулируемой дисперсностью / В. М. Сахаров; Сборник научных трудов «Оптимизация технологии применения инсектицидных аэрозолей», отв. ред. К. П. Куценогий. – Новосибирск: Изд-во СО ВАСХНИЛ, 1983. – 142 с. – С. 3–13.
265. ГОСТ Р 51057-2001. Техника пожарная. Огнетушители переносные. Общие технические требования. Методы испытаний. . – М. ГОССТАНДАРТ РОССИИ, 2001.. – 48 с.
266. Бизин, М. А. Автоматизация нефелометрических измерений массовой концентрации субмикронных атмосферных аэрозолей / М. А. Бизин, П. К. Куценогий, К. П. Куценогий, В. И. Макаров // Оптика атмосферы и океана. – 2007. – Т. 29. – №3. – С. 291–296.
267. Shapiro, A. H. The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow: монография / A. H. Shapiro – New York: The Ronald Press Company, 1953. – 1185 p.
268. Korobeinichev, O. P. Study of solid propellant flame structure by mass-spectrometric sampling / O. P. Korobeinichev, L. V. Kuibida, A. A. Paletsky, A. A. Chernov // Combustion Science and Technology. – 1996. – Vol. 113–114. – P.557–571.
269. Andrews, G. E. Determination of burning velocities: A critical review / G. E. Andrews, D. Bradley // Combustion and Flame. – 1972. – Vol. 18. – P. 133–153.
270. Egolfopoulos, F. N. An Experimental and Computation Study of the Burning Rates of Ultra-Lean to Moderately-Rich H₂/O₂/N₂ Laminar Flames With Pressure Variations / F. N. Egolfopoulos, C. K. Law // Symposium (International) on Combustion. – 1991. – Vol. 23. – P. 333–340.
271. Burton, K.A. Short Communication: An Improved Noncatalytic Coating for Thermocouples / K. A. Burton, H. D. Ladoucer, J. W. Fleming // Combustion Science and Technology. – 1992. – Vol. 81. – P. 141–145.
272. Linteris, G. T. Inhibition of premixed methane-air flames by fluoromethanes / G. T. Linteris, G. T. Truett // Combustion and Flame. – 1996. – Vol. 105. – № 1–2. – P. 15–27.
273. Bouvet, N. Experimental studies of the fundamental flame speeds of syngas (H 2/CO)/air mixtures / N. Bouvet, C. Chauveau, I. Gokalp, F. Halter // Proceedings of the Combustion Institute. – 2011. – Vol. 33. – P. 913–920.
274. Turanyi, T. KINALC: a CHEMKIN based program for kinetic analysis [Электронный ресурс] / T. Turanyi, I. G. Zsely, C. Frouzakis. – Режим доступа: <https://web.archive.org/web/20150110004332/http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/kinalc.htm> (25.03.2020).
275. T. Turanyi, Mechmod v. 1.42: Program for the transformation of kinetic mechanisms [Электронный ресурс] / T. Turanyi. – Режим доступа:

<https://web.archive.org/web/20150116002611/http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/mechmod.htm>.

276. 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 // Proceedings of the Combustion Institute. – 2005. – Vol. 30. – P. 2353–2360.
277. Коробейников, О. П. К обоснованию масс-спектрометрического метода исследования структуры пламен с узкими зонами горения / О. П. Коробейников, А. Г. Терещенко, И. Д. Емельянов, А. Л. Рудницкий, С. Ю. Федоров, Л. В. Куйбida, В. В. Лотов // Физика горения и взрыва. – 1985. – Т. 21. – №5. – С. 22–28.
278. Zsely, I. G. FluxViewer: Visualisation tool for element fluxes [Электронный ресурс] / I. G. Zsely, I. Virág, T. Turányi – Режим доступа: <https://web.archive.org/web/20150116004211/http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/fluxviewer.htm>.
279. Азатян, В. В. Цепные реакции горения, взрыва и детонации в газах. Химические методы управления: монография / В. В. Азатян – Москва: Российская академия наук, 2020. – 360 с.
280. Азатян, В. В. Управление горением, взрывом и детонацией газов химическими методами / В. В. Азатян, Г. К. Ведешкин, Ю. М. Филатов // Вестник Российской академии наук. – 2019. – Т. 89. – № 3. – С. 279–284.
281. Азатян, В. В. Ингибиование горения смесей метана с воздухом / В. В. Азатян, Г. Р. Сайкова // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 10. – С. 1640–1646.
282. 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.
283. Shvartsberg, V. M. Numerical Study of Inhibition of Hydrogen/Air Flames by Atomic Iron / V. M. Shvartsberg, T. A. Bolshova, O. P. Korobeinichev // Energy and Fuels. – 2010. – Vol. 24. – № 3. – P. 1552–1558.
284. Vagelopoulos, C. M. Laminar flame speeds and extinction strain rates of mixtures of carbon monoxide with hydrogen, methane, and air / C. M. Vagelopoulos and F. N. Egolfopoulos // Symposium (International) on Combustion. – 1994. – Vol. 25. – P. 1317–1323.
285. Korobeinichev, O. P. Inhibition of atmospheric-pressure H₂/O₂/N₂ 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.

286. 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.
287. 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.
288. 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.
289. Korobeinichev, O. P. Study of Fire Suppression Effectiveness of Organophosphorus Compounds and Compositions on their Base [Электронный ресурс] / O. P. Korobeinichev, A. G. Shmakov, V. M. Shvartsberg, S. A. Yakimov // Proceedings of Halon Option Technical Working Conference. – 2005. – Р. 1–8. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/R0501570.pdf.
290. Korobeinichev, O. P. Chemical Transformations in Inhibited Flames over Range of Stoichiometry [Электронный ресурс] / O. P. Korobeinichev, A. G. Shmakov and V. M. Shvartsberg. Stoichiometry and Materials Science - When Numbers Matter, Alessio Innocenti and Norlida Kamarulzaman, IntechOpen. – Режим доступа: <https://www.intechopen.com/books/stoichiometry-and-materials-science-when-numbers-matter/chemical-transformations-in-inhibited-flames-over-range-of-stoichiometry/>.
291. Коробейников, О. П. Особенности механизма ингибирования водородо-кислородных пламен различного состава триметилфосфатом / О. П. Коробейников, И. В. Рыбицкая, А. Г. Шмаков, А. А. Чернов, Т. А. Больщова, В. М. Шварцберг // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51. – № 2. – С. 168–175.
292. Шмаков, А. Г. Исследование фосфорорганических, фторорганических, металлоконтролирующих соединений и твердотопливных газогенерирующих составов с добавками фосфорсодержащих соединений в качестве эффективных пламегасителей / А. Г. Шмаков, О. П. Коробейников, 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.
293. Korobeinichev, O. P. Inhibition of atmospheric lean and rich CH₄/O₂/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. – P. 2741–2748.
294. 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 and Fuels. – 2012. – Vol. 26. – № 9. – P. 5528–5536.

295. Рыбицкая, И. В. Определение скорости распространения углеводородо-воздушных пламен с добавками фосфороганических соединений при атмосферном давлении / И. В. Рыбицкая, А. Г. Шмаков, О. П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 9–14.
296. Князьков, Д. А. Влияние фосфороганических ингибиторов на структуру атмосферных бедных и богатых метано-кислородных пламен / Д. А. Князьков, В. М. Шварцберг, А. Г. Шмаков, О. П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43. – № 2. – С. 23–31.
297. Shvartsberg, V. M. Effect of Iron and organophosphorus flame inhibitors on heat release rate in hydrogen/oxygen flames at low pressure / V. M. Shvartsberg, T. A. Bolshova, and O. P. Korobeinichev // Energy and Fuels. – 2011. – Vol. 25. – № 2. – P. 596–601.
298. Князьков, Д. А. Изучение структуры диффузионного пламени $\text{CH}_4/\text{N}_2 - \text{O}_2/\text{N}_2$ на встречных потоках с помощью молекулярно-пучковой и микрозондовой масс-спектрометрии / Д. А. Князьков, О. П. Коробейничев, А. Г. Шмаков // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42. – № 4. – С. 26–33.
299. Knyazkov, D. A. Mass-Spectrometric Study of Structure of Diffusive Counterflow $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{-O}_2/\text{N}_2$ Flame Doped with Trimethylphosphate / D. A. Knyazkov, O. P. Korobeinichev, A. G. Shmakov // Proceedings of the 5th International Seminar on flame structure. Novosibirsk. – 2005. – P. 20.
300. Rosser, W. A. Jr. The Quenching of Premixed Flames by Volatile Inhibitors / W. A. Rosser Jr., S. H. Inami, H. Wise // Combustion and Flame. – 1966. – Vol. 10. – № 3. – P. 287–294.
301. Burgess, D. R. F. Key species and important reactions in fluorinated hydrocarbon flame chemistry / D. R. F. Burgess, M. R. Zachariah, W. Tsang, P. R. Westmoreland in Halon Replacements: Technology and Science. American Chemical Society, Edited by Andrzej W. Mizolek and Wing Tsang. 1995. – 400 p. – P. 322–340
302. Shreeve, J. M. Fluoroalkyl Phosphorus Compounds [Электронный ресурс] / J. M. Shreeve, R. P. Singh, R. E. Tapscott, and J. D. Mather // Final Report to SERDP, Report 2003/1/34501, New Mexico Engineering Research Institute, Albuquerque, NM, USA. – 2003. – 41 p. – Режим доступа: https://www.nist.gov/system/files/documents/el/fire_research/Shreeve-Fluoroalkyl-Phosphorus-Compounds-Final-report-to-the-Strategic-Environmental-Research-and-Development-Program.pdf.
303. Saito, N. Flammability Peak Concentrations of Halon Replacements and Their Function as Fire Suppressant / N. Saito, Y. Sas, C. Liao, Y. Ogawa, Y. Jnoue in Halon Replacements: Technology and Science. American Chemical Society, Edited by Andrzej W. Mizolek and Wing Tsang. 1995. – 400 p. – P. 243–257.

304. Shebeko, Yu. N. The influence of fluorinated hydrocarbons on the combustion of gaseous mixtures in a closed vessel / Yu. N. Shebeko, V. V. Azatyan, I. A. Bolodian, V. Yu. Navzenya, S. N. Kopylov, D. Yu. Shebeko, E. D. Zamishevski // Combustion and Flame. – 2000. – Vol. 121. – P. 542–547.
305. Грек, Г. Р. Устойчивость дозвуковых струйных течений : учебное пособие / Г. Р. Грек, В. В. Козлов, Ю. А. Литвиненко— Новосибирск: Новосибирский гос. ун-т., 2012. – 208 с.
306. Козлов, В. В. Горение истекающей в воздух высокоскоростной микроструи водорода / В. В. Козлов, Г. Р. Грек, О. П. Коробейничев, Ю. А. Литвиненко, А. Г. Шмаков // В книге: АВИАДВИГАТЕЛИ ХХI ВЕКА Сборник тезисов докладов. ФГУП "Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова". – 2015. – С. 347.
307. Грек, Г. Р. Диффузионное горение водорода (круглое скошенное сопло) / Г. Р. Грек, М. М. Катасонов, Г. В. Козлов, М. В. Литвиненко // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2015. – Т. 10. – №. 2. – С. 42–51.
308. 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. – №. 24. – P. 15913–15924.
309. Im, H. G. Structure and propagation of triple flames in partially premixed hydrogen-air mixtures / H. G. Im, J. H. Chen // Combustion and Flame. – 1999. – Vol. 119. – P. 436–454.
310. Im, H. G. Effect of flow strain on triple flame propagation / H. G. Im, J. H. Chen // Combustion and Flame. – 2001. – Vol. 126. – P. 1384–1392.
311. Баратов, А. Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник / А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук и др. // Справ. изд. в 2 книгах – М: Химия, 1990. Книга 2. – 384 с.