

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ НА СТРУКТУРУ АТМОСФЕРНЫХ БЕДНЫХ И БОГАТЫХ МЕТАНОКИСЛОРОДНЫХ ПЛАМЕН

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

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

Ингибирование ламинарных атмосферных пламен метан/кислород различного состава триметилфосфатом изучалось экспериментально и путем численного моделирования с использованием механизмов на основе детальной кинетики. Измерены и рассчитаны профили концентраций Н и ОН в пламенах без добавок и с добавкой триметилфосфата. Показано, что добавка ингибитора снижает максимальные (в зоне реакций) концентрации Н и ОН в бедном и богатом пламенах. Уменьшение концентраций больше в богатом, чем в бедном пламени. Измерены и рассчитаны профили концентраций фосфорсодержащих продуктов РО, РО₂, НОРО, НОРО₂ и (НО)₃РО в бедном и богатом пламенах, стабилизированных на плоской горелке. Тестирование ранее разработанной модели ингибирования пламен соединениями фосфора показало, что модель с удовлетворительной точностью предсказывает многие экспериментальные результаты.

Ключевые слова: фосфорорганические соединения, структура пламени, ингибирование, пламена предварительно перемешанных смесей.

ВВЕДЕНИЕ

За последние 10–15 лет рядом исследователей было показано, что механизм ингибирования пламен фосфорсодержащими соединениями заключается в их влиянии на скорость рекомбинации атомов и свободных радикалов в пламени [1–15]. Реакции рекомбинации катализируются оксидами фосфора и фосфорными кислотами. Следует отметить, что фосфорсодержащие соединения как ингибиторы имеют целый ряд отличительных особенностей. Важнейшим свойством фосфора, определяющим его высокую эффективность ингибирования, является возможность существовать во многих валентных состояниях, что позволяет реализовать большое число реакционных путей удаления радикалов из пламени, т. е. обрыва радикальных цепей, и ингибирования горения. Необычно высокую эффективность ингибирования пентакарбонила железа, по-видимому, можно также объяснить большим числом степеней окисления железа, что делает его эффективным катализатором рекомбинации радикалов в газовой фазе.

Образование в основном воды в результате каталитической рекомбинации радикалов Н и ОН (а не Н₂, как в случае рекомбинации

атомов Н) также отличает фосфорные соединения от других ингибиторов. Еще одна отличительная особенность механизма ингибирования пламен добавками фосфорорганических соединений (ФОС) заключается в том, что максимальная эффективность ингибирования наблюдается в высокотемпературной зоне пламени, в то время как CF₃Br и HBr проявляют максимальную эффективность при температуре около 1000 К [13].

Основание в разработке механизма ингибирования пламен добавками ФОС было заложено исследованиями [1–4], в которых процесс ингибирования изучался экспериментально и были предложены элементарные реакции каталитической рекомбинации активных частиц пламени продуктами горения ФОС. Предложенные в этих работах кинетические схемы легли в основу всех последующих моделей.

Прогресс в понимании механизма ингибирования и в разработке кинетической модели был бы невозможен без систематического изучения структуры пламен различного состава с добавками ФОС. Это объясняется необходимостью тестировать модель сравнением результатов расчета и измерения профилей концентрации компонентов пламени. Ранее методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии были исследованы структуры водородокислородных и метанокислородных

пламен с добавкой триметилфосфата (ТМФ) при низком давлении [10]. В частности, были измерены профили концентраций активных частиц Н, О и ОН, а также оксидов фосфора и фосфорных кислот, которые катализируют рекомбинацию радикалов в водородокислородном пламени при низком давлении. Изучалось также влияние ТМФ на структуру пламени метан/кислород, стабилизированного на плоской горелке при давлении 1 атм [15]; были измерены и рассчитаны профили концентраций стабильных компонентов пламени и конечные концентрации фосфорсодержащих продуктов горения ТМФ в пламени. В работе [16] была изучена структура богатого и стехиометрического метанокислородных пламен с добавкой диметилметилфосфоната при давлении немного ниже 1 атм методом микрозондового отбора с последующим анализом продуктов методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Хотя применяемая методика отбора не позволила авторам измерить концентрации лабильных компонентов, ими были измерены концентрации CH_2O , CH_3OH и всех C_2 -углеводородов в пламени. Авторами было также проведено моделирование структуры пламен с использованием ранней модели Вестбрука [9] и модели Бабушка — Цэнга [8]. Полученные результаты показали, что ни одна из моделей удовлетворительно не описывает профили концентраций данных соединений. В работах [11, 12] были исследованы структура и скорость распространения атмосферных пламен предварительно перемешанных пропанокислородных и пропановоздушных смесей с добавкой ТМФ. Установлено, что изменение стехиометрического состава горючей смеси приводит к изменению состава фосфорсодержащих продуктов горения ТМФ, что в свою очередь изменяет эффективность ингибирования. Последнее происходит за счет того, что каталитический цикл при участии НОРО с большей скоростью удаляет радикалы из пламени по сравнению с циклом при участии НОРО₂. Механизм ингибирования пламен соединениями фосфора был существенно модифицирован и дополнен в работах [11, 12]. Для этого, с одной стороны, были уточнены термодинамические параметры для основных фосфорсодержащих соединений и с использованием подхода Маки [14] некоторые стадии были заменены набором элементарных реакций с меньшей энергией активации. С другой стороны, модель была тести-

рована путем сравнения данных расчета и эксперимента по структуре бедного и богатого атмосферных пропанокислородных пламен. Дополнительно были проведены расчеты и измерения нормальной скорости распространения пропановоздушных пламен с разными коэффициентами избытка горючего. В целом полученное удовлетворительное согласие между результатами расчетов и измерений. Однако в работах [11, 12] профили концентраций атомов и радикалов в атмосферных пламенах не измерялись. Их изменение в присутствии ингибитора дает ценную информацию о роли каждого из радикалов и о химии ингибирования в целом. Кроме того, концентрации фосфорсодержащих компонентов были измерены с недостаточно высокой точностью.

Настоящая работа является логическим продолжением предыдущих исследований. Она призвана уточнить полученные ранее результаты для углеводородных пламен.

Цель работы — проверить ранее разработанный механизм ингибирования пламен добавками ФОС путем сопоставления разнообразных данных по структуре пламени и скорости его распространения. Для решения этой задачи применялись различные методы: 1) молекулярно-пучковая масс-спектрометрия для измерения концентраций как стабильных, так и лабильных компонентов пламени (атомы и свободные радикалы, фосфорсодержащие вещества), 2) микротермопарная методика измерения профилей температуры.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пламена предварительно перемешанных смесей были стабилизированы на плоской горелке типа Бота — Сполдинга (диаметр 16 мм) при слегка повышенной температуре горючей смеси (368 К) и атмосферном давлении. Горючие смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ для бедного (0.06/0.15/0.79, коэффициент избытка горючего $\phi = 0.8$) и богатого (0.075/0.125/0.80, $\phi = 1.2$) пламен с общим расходом 1.5 л/с при нормальных условиях были приготовлены с помощью регуляторов массового расхода газа (MKS Systems Inc., модели 1299S). Добавка ТМФ (0.22 % по объему) вводилась в пламя путем пропускания горючей смеси через барботер, наполненный жидким ТМФ и помещенный в термостат при заданной температуре.

Профили концентраций компонентов пла-

мени измерялись методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с мягкой ионизацией электронным ударом, описанным ранее [17].

Измерение пиков масс, соответствующих Н, ОН и фосфорсодержащим соединениям, проводилось при низкой энергии ионизирующих электронов, чтобы исключить вклад от осколочных ионов в измеряемые пики. Значения энергии электронов для каждого из измеряемых пиков приведены в [17]. Поправка на возмущения пламен, вносимые пробоотборником, вычислялась по формулам [18].

Среднеквадратичные ошибки измерений интенсивностей пиков масс сильно зависели от концентрации соответствующих компонентов в пламени и интенсивности фонового пика и составляли для стабильных соединений не более 5 % (относительных), для атома Н и радикала ОН 10 ÷ 15 %, для фосфорсодержащих продуктов горения триметилфосфата РО, РО₂, НОРО 15 %, НОРО₂ 20% и (НО)₃РО 25 ÷ 30 %. Большое значение погрешности измерения пиков масс 80 и 98 объясняется большими интенсивностями фона соответствующих пиков.

Калибровочные коэффициенты по Н, О и ОН определялись аналогично [17] исходя из частичного равновесия по трем «быстрым» реакциям: $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H} + \text{OH}$, $\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$. Следует заметить, что данный метод является стандартным для калибровки масс-спектрометра по радикалам в пламени.

Профили температуры в пламенах измерялись Pt-Pt-10 % Rh термопарами, сваренными из проволок диаметром 0.02 мм и покрытыми слоем SiO₂, который предотвращал катализ рекомбинации радикалов на поверхности термопар. Диаметр спая покрытой термопары не превышал 0.03 мм, а плечо термопары составляло 3 мм, что позволяло пренебречь потерями тепла в холодные контакты термопары. Описание конструкции узла крепления термопары приведено в [6]. Для учета тепловых возмущений, вносимых зондом в пламя, профили температур измерялись термопарой, спай которой размещался на расстоянии 0.25 мм от кончика зонда [15].

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование структуры и расчет скорости распространения пламени проводились с помощью программного пакета PREMIX и

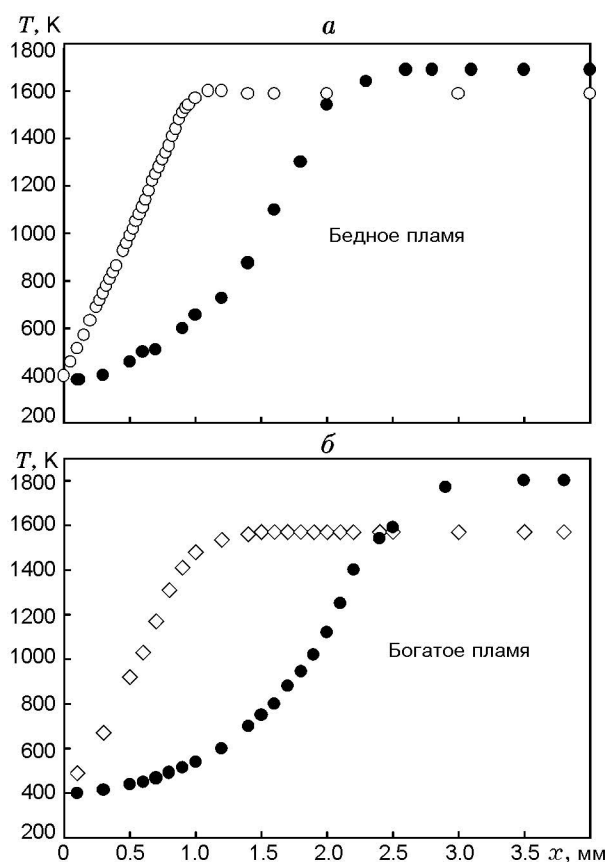


Рис. 1. Измеренные профили температуры в бедном и богатом пламенах без добавки (светлые точки) и с добавкой 0.22 % ТМФ (темные точки)

CHEMKIN (Sandia National Laboratories). Экспериментально измеренные профили температуры служили входными данными при моделировании структуры пламен.

Для моделирования структуры пламени использовался механизм окисления метана [19, 20], включающий 469 реакций, в том числе и окисление углеводородов до C₃H₈, и 77 соединений (Н, О, С, N).

Механизм ингибирования пламен фосфорсодержащими соединениями был разработан ранее [11, 12, 21] и включал 210 элементарных стадий с участием 41 соединения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены измеренные профили температуры в бедном и богатом пламенах без добавки и с добавкой 0.22 % ТМФ (на этом рисунке и далее x — расстояние от поверхности горелки). Из полученных данных видно, что введение добавки приводит к повыше-

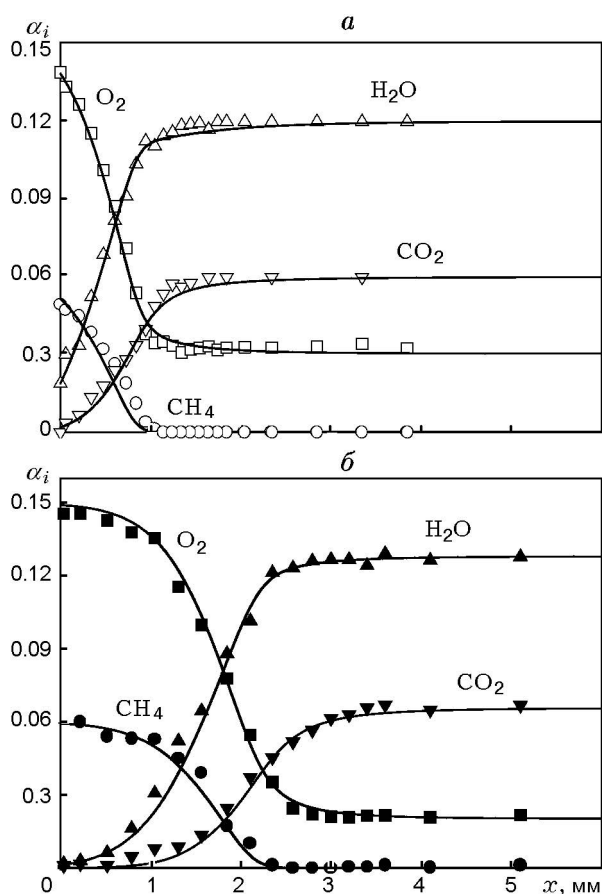


Рис. 2. Профили молярных концентраций стабильных компонентов CH_4 , O_2 , H_2O , CO_2 в бедном пламени без добавки (а) и с добавкой 0.22 % ТМФ (б):

точки — результаты эксперимента, линии — результаты моделирования

нию конечной температуры пламен и увеличению ширины зоны горения как за счет увеличения области предварительного подогрева (подтверждается визуальными наблюдениями), так и за счет уменьшения градиента температуры вблизи поверхности горелки. Рост конечной температуры пламен с добавкой ингибитора обусловлен уменьшением потерь тепла в горелку.

Профили концентраций стабильных компонентов CH_4 , O_2 , H_2O и CO_2 в бедных (рис. 2) и богатых (рис. 3) пламенах были измерены и рассчитаны методом моделирования. Наблюдается хорошее согласие между результатами эксперимента и моделирования.

На рис. 4 приведены измеренные и рассчитанные профили концентраций H и OH в бедном пламени без добавки и с добавкой ТМФ.

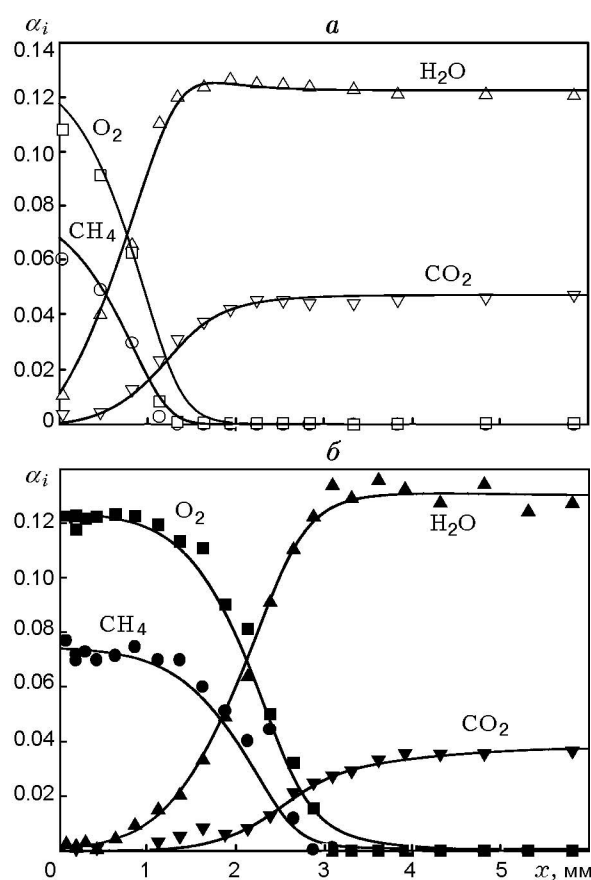


Рис. 3. Профили молярных концентраций стабильных компонентов CH_4 , O_2 , H_2O , CO_2 в богатом пламени без добавки (а) и с добавкой 0.22 % ТМФ (б):

точки — результаты эксперимента, линии — результаты моделирования

Полученные результаты показывают, что введение добавки ингибитора приводит к снижению максимальных концентраций H примерно в 3 раза и OH в $2 \div 2.5$ раза. При этом конечные концентрации обоих радикалов (на расстоянии от поверхности горелки $x = 4$ мм) практически не меняются при введении добавки. Результаты моделирования с удовлетворительной точностью описывают профили концентраций H и OH в бедных пламенах.

В богатом пламени профили концентраций H и OH (рис. 5) изменяются иначе. Во-первых, наблюдается более значительное снижение их максимальных концентраций (в $4 \div 4.5$ раза) при введении того же количества добавки. Во-вторых, в несколько раз отличаются конечные концентрации радикалов в пламенах без добавки и с добавкой. Следовательно, в богатом пла-

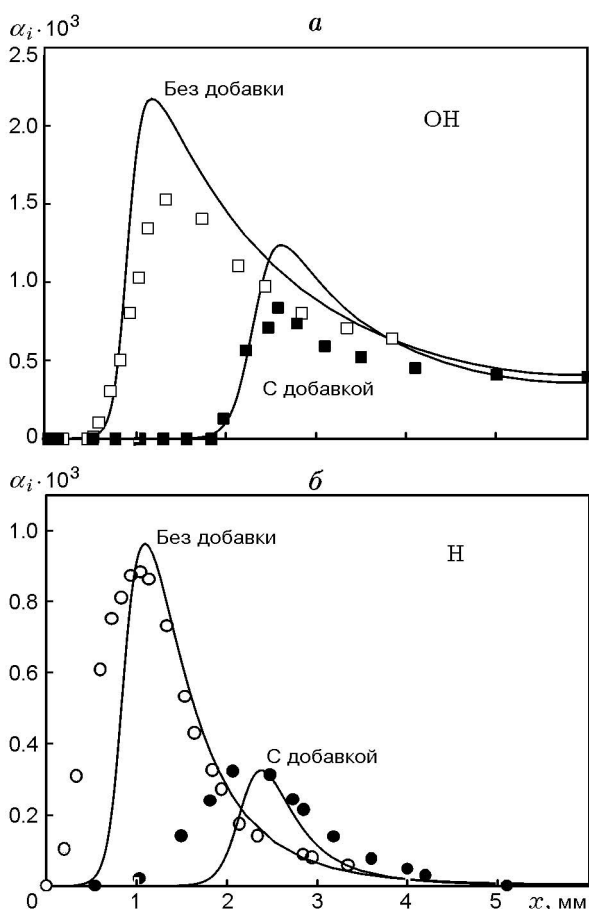


Рис. 4. Профили молярных концентраций OH и H в бедном пламени без добавки (светлые точки) и с добавкой 0.22 % ТМФ (темные точки):

точки — результаты эксперимента, линии — результаты моделирования

мени эффективность ингибирования (снижение концентраций H и OH) может быть выше как в зоне продуктов горения, так и в зоне реакций. Термин «зона продуктов горения» достаточно условен. В данном случае под ним понимается область пламени с нулевыми градиентами концентрации и температуры при $x \approx 4$ мм. Расстояние от горелки 4 мм выбрано с учетом того, что при диаметре горелки 16 мм на расстояниях $x > 4$ мм к продуктам горения могут подмешиваться окружающие газы.

Сравнение измеренных и рассчитанных профилей концентраций H и OH в богатом пламени показывает, что кинетическая модель с удовлетворительной точностью описывает экспериментальные данные для пламени без добавки и недостаточно точно — для ингибированного богатого пламени. Это расхождение,

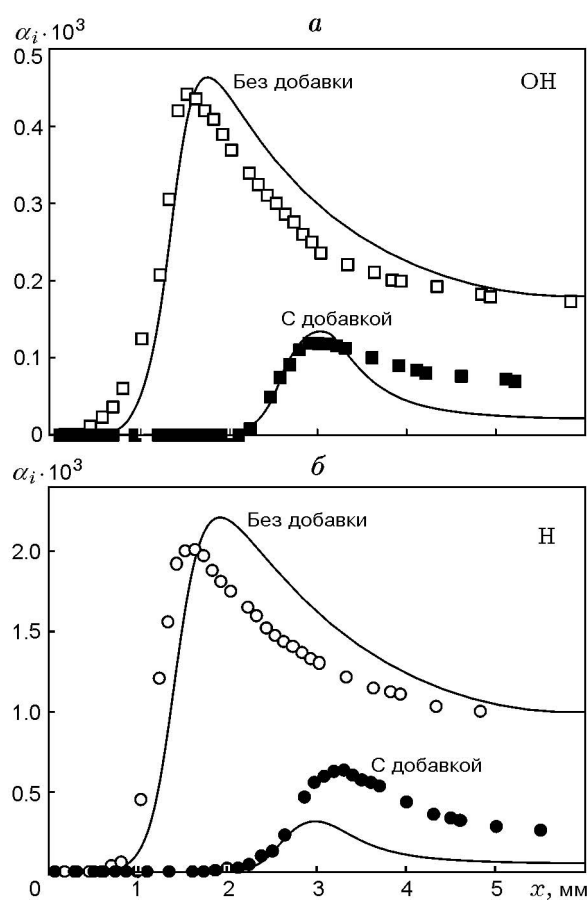


Рис. 5. Профили молярных концентраций OH и H в богатом пламени без добавки (светлые точки) и с добавкой 0.22 % ТМФ (темные точки):

точки — результаты эксперимента, линии — результаты моделирования

вероятно, объясняется несовершенством применяемой в расчетах кинетической модели ингибирования пламени фосфорсодержащими соединениями.

Из полученных данных следует, что введение добавки как в бедное, так и в богатое пламя приводит к снижению максимальных концентраций радикалов H и OH в зоне химических реакций. Иначе обстоит дело с изменением этих концентраций в зоне конечных продуктов. Здесь концентрации H и OH в бедных пламенах с добавками и без них совпадают, тогда как в богатых пламенах концентрации H и OH в 3 ÷ 4 раза меньше в случае введения добавки. Можно было бы предположить, что изменение концентраций H и OH при вводе добавки связано с увеличением конечной температуры пламени (на 100 К в бедном и на 200 К в богатом пламени). Однако проведенные нами рас-

Таблица 1

Конечные молярные доли радикалов Н и ОН,
рассчитанные по кинетической схеме, а также
из условий термодинамического (EQ) и частичного (EQ1) равновесия

Радикалы	Пламена с добавкой 0.22 % ТМФ					
	Богатое пламя, $T_f = 1800$ К			Бедное пламя, $T_f = 1690$ К		
	EQ	Модель	EQ1	EQ	Модель	EQ1
Н	$6.00 \cdot 10^{-5}$	$5.78 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$5.40 \cdot 10^{-7}$	$3.88 \cdot 10^{-6}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$
ОН	$1.60 \cdot 10^{-5}$	$2.13 \cdot 10^{-5}$	$9.9 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$	$3.59 \cdot 10^{-4}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$
Радикалы	Пламена без добавок ТМФ					
	Богатое пламя, $T_f = 1570$ К			Бедное пламя, $T_f = 1590$ К		
	EQ	Модель	EQ1	EQ	Модель	EQ1
Н	$5.95 \cdot 10^{-6}$	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$9.77 \cdot 10^{-8}$	$6.15 \cdot 10^{-6}$	$6.9 \cdot 10^{-6}$
ОН	$1.07 \cdot 10^{-6}$	$1.80 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$1.04 \cdot 10^{-4}$	$4.09 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$

четыре показали, что снижение конечной температуры атмосферного, свободно распространяющегося пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ на 100 К за счет разбавления азотом приводит к снижению максимальной концентрации Н на 40 %, концентрации ОН на 60 %. Если таким же образом понизить конечную температуру стабилизированного на плоской горелке пламени с добавкой ТМФ и приблизить ее к температуре пламени без добавки, то максимальные концентрации Н и ОН станут гораздо меньше того значения, которое мы определили экспериментально. Кроме того, как показали проведенные расчеты, при введении добавки 0.22 % ТМФ в адиабатическое метановоздушное пламя при $\phi = 0.8$ и 1.2 конечная температура изменяется слабо, в то время как максимальные концентрации Н и ОН уменьшаются в 3.6 ÷ 3.8 раза. Таким образом, изменение концентраций Н и ОН в пламени может служить мерой эффективности ингибитора. Для этого можно использовать как изменение максимальных концентраций Н и ОН для бедных и богатых пламен, так и изменение их конечных концентраций для богатых пламен.

При измерении и моделировании структуры пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, стабилизированного при давлении 50 Торр, ранее [17] было установлено, что в пламенах без добавки и с добавкой 0.2 % ТМФ конечные концентрации Н, О и ОН определяются только частичным равновесием по трем быстрым реакциям. Это означает, что при низком давлении скорость их расходования

по реакциям рекомбинации с участием оксидов фосфора медленнее скорости образования радикалов по трем быстрым реакциям. При этом скорость обрыва цепи при низких и атмосферных давлениях по тримолекулярным реакциям типа $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ мала и не оказывает заметного влияния на концентрацию радикалов. В табл. 1 приведены конечные концентрации Н и ОН в бедном и богатом пламенах с добавками ТМФ и без них, рассчитанные из условий частичного (по трем быстрым реакциям) и полного термодинамического равновесия. Данные табл. 1 показывают, что при атмосферном давлении в пламенах без добавок равновесие по радикалам не устанавливается. И только в пламенах с добавкой ТМФ концентрации радикалов приближаются к равновесным.

В пламенах без добавок концентрации Н и ОН, определяемые из условий частичного равновесия и рассчитанные численно, практически совпадают. В бедном пламени с добавкой ТМФ уже заметны различия: концентрации отличаются примерно в 1.5–2 раза. В богатом ингибированном пламени рассчитанные концентрации сильно отличаются от определенных из условий частичного равновесия, особенно в случае атома Н, фактическая концентрация которого на два порядка меньше концентрации, определенной из условий частичного равновесия. Кроме того, из данных табл. 1 видно, что относительное снижение конечных концентраций Н и ОН при введении ТМФ в пламя больше в богатом пламени.

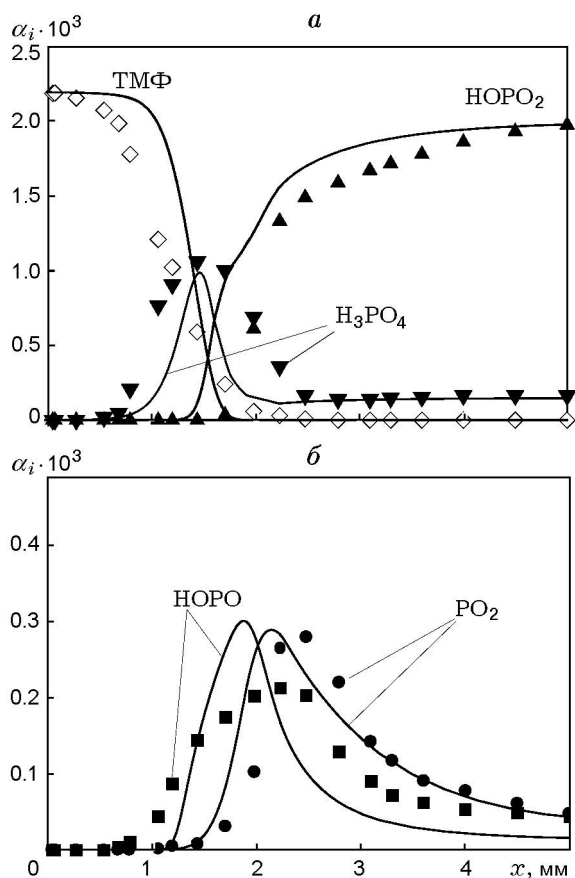


Рис. 6. Профили мольных концентраций ТМФ и фосфорсодержащих продуктов его горения в бедном пламени с добавкой 0.22 % ТМФ:

точки — результаты эксперимента, линии — результаты моделирования

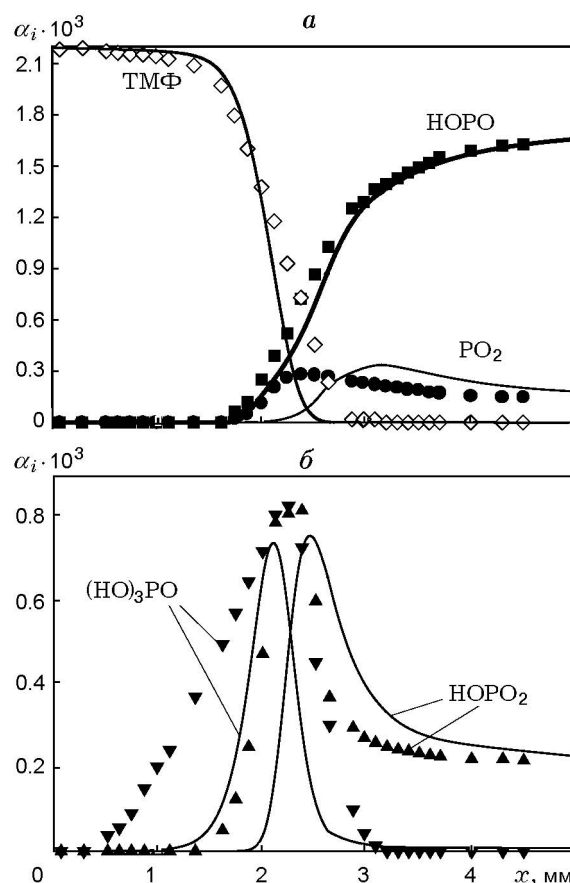


Рис. 7. Профили мольных концентраций ТМФ и фосфорсодержащих продуктов его горения в богатом пламени с добавкой 0.22 % ТМФ:

точки — результаты эксперимента, линии — результаты моделирования

Все эти различия свидетельствуют о том, что при атмосферном давлении в ингибированных пламенах скорость расщепления Н и ОН в реакциях радикалов с фосфорсодержащими соединениями заметно выше, чем скорость их образования по быстрым реакциям. При этом в богатом пламени скорость обрыва цепи по каталитическому каналу несколько выше, чем в бедном. Это может быть объяснено большей скоростью рекомбинации радикалов в цикле с участием HOPO по сравнению с циклом при участии HOPO_2 и изучалось ранее в [11]. Следовательно, эффективность ингибирования, если ее определять как относительное падение концентраций радикалов или относительное увеличение скорости обрыва радикальной цепи при введении в пламя ингибитора, увеличивается с ростом давления в богатом пламени.

На рис. 6 и 7 приведены измеренные и рассчитанные профили концентраций ТМФ и фосфорсодержащих продуктов PO , PO_2 , HOPO , HOPO_2 , $(\text{HO})_3\text{PO}$ в бедном и богатом пламени соответственно. Полученные результаты наглядно демонстрируют, что изменение состава горючей смеси приводит к существенным изменениям в составе конечных фосфорсодержащих продуктов. В бедном пламени основным продуктом, содержащим более 85 % всего фосфора в пламени, является HOPO_2 . Для бедного пламени также характерно присутствие небольшого количества ортофосфорной кислоты $(\text{HO})_3\text{PO}$ в конечных продуктах. В богатом пламени основная часть фосфора (75 %) приходится на HOPO , а $(\text{HO})_3\text{PO}$ присутствует только как промежуточный продукт горения ТМФ.

Измеренные и рассчитанные профили концентрации ТМФ в бедном пламени (см. рис. 6)

Таблица 2
Конечная мольная доля
фосфорсодержащих продуктов в пламенах,
отнесенная к мольной доле всего фосфора в пламени

Компоненты	Мольная доля, %		
	Эксперимент	Моделирование	Равновесие
Бедное пламя			
PO	≈0	≈0	0
PO ₂	1.5	1.8	1.1
НОРО	7	6	6
НОРО ₂	87	90	90
H ₃ PO ₄	8	6.8	6.8
Богатое пламя			
PO	1	0.8	0.5
PO ₂	7	7.4	6
НОРО	74	77	77
НОРО ₂	10	9.7	6.4
H ₃ PO ₄	0	0.3	0.2

заметно, примерно на 0.5 мм, отличаются по ширине зоны расходования ТМФ. Как следствие, рассчитанные профили концентраций продуктов горения ТМФ также смещены относительно измеренных профилей примерно на такую же величину. В богатом пламени измеренные профили концентрации ТМФ (см. рис. 7) с удовлетворительной точностью совпадают с рассчитанными. Большая ширина зоны расходования ТМФ в богатом пламени по сравнению с бедным, по-видимому, связана с большей, примерно на 0.5 мм, шириной зоны горения в богатом пламени (см. рис. 1).

Также обращает на себя внимание тот факт, что зона образования конечных продуктов горения ТМФ заметно шире зоны расходования горючего и окислителя и образования воды и СО₂. Фактически формирование конечного состава оксидов фосфора и фосфорных кислот происходит при температуре пламени, близкой к максимальной.

Сопоставление данных расчета по модели [21] и эксперимента показывает хорошее согласие между ними для основных компонентов — НОРО₂ в бедном и НОРО в богатом пламени. Однако для других компонентов согласие не столь хорошее.

Как было установлено ранее [15], в пламенах при низких давлениях конечные концентрации фосфорсодержащих соединений очень далеки от термодинамически равновесных. Результаты термодинамических расчетов для данных пламен при атмосферном давлении, приведенные в табл. 2, показывают, что конечные концентрации фосфорсодержащих соединений в обоих пламенах близки к равновесным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Введение ТМФ в пламена приводит к снижению максимальных концентраций Н и ОН, причем наиболее заметно — в богатом пламени. В бедном пламени концентрации Н и ОН в зоне продуктов горения практически не меняются, тогда как в богатом пламени уменьшаются в 2.5 ÷ 4 раза, т. е. ТМФ более эффективно ингибирует богатое пламя.

2. В бедных пламенах основным фосфорсодержащим компонентом является НОРО₂, тогда как в богатых — НОРО.

3. Концентрации Н и ОН, а также фосфорсодержащих продуктов РО, РО₂, НОРО, НОРО₂ и (НО)₃РО в конечных продуктах ингибированных пламен приближаются к термодинамически равновесным.

4. Кинетический механизм в целом удовлетворительно предсказывает профили концентраций стабильных и большинства активных и лабильных компонентов пламени. Расхождения указывают на необходимость дальнейшего совершенствования кинетической модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hastie J. W., Bonnell D. W.** Molecular chemistry of inhibited combustion systems. National Bureau of Standards. 1980. NBSIR 80-2169.
2. **Twarowski A. J.** The influence of phosphorus oxides and acids on rate of H + OH recombination // Combust. Flame. 1993. V. 94. P. 91–107.
3. **Twarowski A. J.** Photometric determination of the rate of H₂O formation from H and OH in the presence of phosphine combustion products // Combust. Flame. 1993. V. 94, N 4. P. 341–348.
4. **Twarowski A. J.** Reduction of a phosphorus oxide and acid reaction set // Combust. Flame. 1995. V. 102. P. 41–54.
5. **Werner J. H., Cool T. A.** Kinetic model for the decomposition of DMMP in a hydrogen/oxygen flame // Combust. Flame. 1999. V. 117, N 1. P. 78–98.

6. Korobeinichev O. P., Plyin S. B., Mokrushin V. V., Shmakov A. G. Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in $H_2/O_2/Ar$ flame studied by molecular beam mass spectrometry // *Combust. Sci. Technol.* 1996. V. 116. P. 51–61.
7. Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Chernov A. A., Mokrushin V. V. Hydrogen-oxygen flame doped with trimethylphosphate, its structure and trimethyl phosphate destruction chemistry // *Proc. Combust. Inst.* 1996. V. 26. P. 1035–1042.
8. Wainner R. T., McNesby K. L., Daniel A. W., et al. Experimental and mechanistic investigation of opposed-flow propane/air flames by phosphorus-containing compounds // *Halon Options Technical Working Conference (HOTWC)*, Albuquerque, NM, 2000. P. 141–153.
9. Glaude P. A., Melius C., Pitz W. J., Westbrook C. K. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for incineration of organophosphorus and fluoro-organophosphorus compounds // *Proc. Combust. Inst.* 2002. V. 29. P. 2469–2476.
10. Korobeinichev O. P., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M., Chernov A. A. Inhibition and promotion of combustion by organophosphorus compounds added to flames of CH_4 or H_2 in O_2 and Ar // *Combust. Flame.* 2001. V. 125, N 1–2. P. 744–751.
11. Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., et al. Flame inhibition by phosphorus-containing compounds in lean and rich propane flames // *Proc. Combust. Inst.* 2004. V. 30, N 2. P. 2350–2357.
12. Jayaweera T. M., Melius C. F., Pitz W. J., et al. Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios // *Combust. Flame.* 2005. V. 140, N 1–2. P. 103–115.
13. Jayaweera T. M., Pitz W. J., Westbrook C. K. Suppression of premixed C_3H_8 — air flames by halogenated and phosphorus-containing compounds // *Proc. of the Third Joint Meeting of the U.S. Sections of The Combustion Institute.* 2003. Paper C39 (on CD).
14. Mackie J. C., Bacskay G. B., Haworth N. L. Reactions of phosphorus-containing species of importance in the catalytic recombination of $H + OH$: quantum chemical and kinetic studies // *J. Phys. Chem.* 2002. V. A106. P. 10825–10830.
15. Коробейничев О. П., Шварцберг В. М., Большова Т. А. и др. Ингибирование метанокислородных пламен фосфорорганическими соединениями // *Физика горения и взрыва.* 2002. Т. 38, № 2. С. 3–10.
16. Nogueira M. F. M., Fisher E. M. Effects of dimethyl methylphosphonate on premixed methane flames // *Combust. Flame.* 2003. V. 132, N 3. P. 352–363.
17. Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Chernov A. A. The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames. II: Structure of a hydrogen-oxygen flame doped with trimethylphosphate // *Combust. Flame.* 1999. V. 118, N 4. P. 727–732.
18. Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Емельянов И. Д. и др. К обоснованию зондового масс-спектрометрического метода исследования структуры пламен с узкими зонами горения // *Физика горения и взрыва.* 1985. Т. 5, № 5. С. 22–28.
19. Conaire M. O., Curran H. J., Simmie J. M. A comprehensive modeling study of methane oxidation // *Proc. of the European Combustion Meeting*, 2003 Orleans, France, October 25–28.
20. Curran H. J., Jayaweera T. M., Pitz W. J., Westbrook C. K. Detailed modeling study of propane oxidation // *Western States Section of the Combustion Institute*, Davis, California, 2004. Paper N 04S–58.
21. Organophosphorus compounds in lean and rich propane flames. 2004. <http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion2.html> #Organophos_Lean_and_Rich_Propane_Flm_2004.

Поступила в редакцию 28/XII 2005 г.