

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТРИМЕТИЛФОСФАТА НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННОЙ МЕТАНОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

Д. А. Князьков, С. А. Якимов, О. П. Коробейничев, А. Г. Шмаков

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

Исследовано влияние малых добавок триметилфосфата (ТМФ) на бедный и богатый концентрационные пределы распространения пламени горючей смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ с использованием горелки со встречными потоками и методом численного моделирования с применением механизмов на основе детальной кинетики. Установлено, что ТМФ сужает концентрационные пределы распространения пламени предварительно перемешанной смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$. Моделирование с использованием ранее разработанной модели ингибирования пламен соединениями фосфора показало, что модель с удовлетворительной точностью описывает экспериментальные результаты по влиянию ТМФ на бедный концентрационный предел.

Ключевые слова: концентрационные пределы распространения пламен, пламя предварительно перемешанной смеси на встречных потоках, фосфорорганические соединения.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к всестороннему изучению химии горения фосфорорганических соединений (ФОС) вызван в первую очередь их способностью ингибировать процесс горения. Эти соединения рассматриваются как перспективные кандидаты для замены широко используемых в практике пожаротушения хладонов, в том числе CF_3Br , запрещенных к производству Монреальским протоколом из-за их разрушающего действия на озоновый слой атмосферы. Таким образом, изучение и построение кинетического механизма превращения ФОС в пламенах, а также механизма ингибирования и гашения пламен добавками ФОС имеет большой практический интерес. К настоящему времени уже достигнуто определенное понимание механизма ингибирования пламен добавками ФОС, разработаны детальные кинетические схемы ингибирования [1–6]. Ингибирующее действие ФОС обусловлено главным образом каталитическими циклами реакций рекомбинации H и OH с участием продуктов превращения ФОС (PO , PO_2 , НОРО , НОРО_2). В настоящее время одной из самых полных и обоснованных кинетических моделей ингибирования пламен добавками ФОС является модель,

разработанная группой Вестбрука [6]. Она была апробирована авторами на экспериментальных данных по структуре и скорости распространения атмосферных пламен предварительно перемешанных смесей $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2$ с добавками триметилфосфата (ТМФ) и диметилметилфосфоната [5, 6].

Как известно, подходом, который успешно зарекомендовал себя при исследовании процессов горения и позволяет изучать детальный механизм реакций горения с оценкой констант скорости неизвестных и малоизученных элементарных реакций в пламени, является сопоставление результатов моделирования на основе предполагаемой детальной кинетики с разнообразными экспериментальными данными. Однако количество последних невелико, что не дает возможности всесторонне проверить механизм и этим задерживает дальнейшее совершенствование и создание наиболее обоснованного кинетического механизма ингибирования пламен добавками ФОС.

К настоящему времени получен ряд экспериментальных и расчетных данных по ингибированию пламен предварительно перемешанных смесей добавками ФОС. В частности, значительный материал накоплен по исследованию структуры таких пламен с добавками ФОС, стабилизированных на плоской горелке [5, 7–12], а также о влиянии ФОС на скорость распространения пламени [5, 7]. Одной из важнейших характеристик горения предва-

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант № 03-51-4724), Фонда содействия отечественной науке (Russian Science Support Foundation), а также СО РАН (молодежный грант № 76).

рительно перемешанной смеси также являются концентрационные пределы распространения (КПР) пламени. Влияние различных пламегасителей и ингибиторов (хлорфторуглеводородов, бромсодержащих углеводородов) на КПР пламен углеводородокислородных смесей ранее уже изучалось [13, 14], однако влияние фосфорсодержащих соединений не было исследовано. Изучение влияния ингибиторов (в том числе и ФОС) на КПР пламени позволяет, с одной стороны, оценить возможность их практического применения для пожаротушения, а с другой — на основе сопоставления данных эксперимента и результатов численного моделирования с использованием детальной кинетики определить механизм ингибирования.

В настоящее время существует ряд методов определения КПР, например, метод, предложенный Ковардом и Джонсом [15, 16]; стандартный метод (ГОСТ 12.1.044-89) [17]; метод цилиндрической горелки [18, 19]. Как показывает практика, эти и другие методы дают различные значения КПР пламени для одной и той же горючей смеси, причем результаты в значительной степени зависят от особенностей экспериментальных установок. Имеется ряд факторов, которые достаточно трудно учесть при моделировании, но они оказывают заметное влияние на КПР пламени. Наиболее существенные из них — теплотери за счет излучения и конвекции, влияние источника и метода зажигания пламени, а также эффекты растяжения пламени (из-за наличия градиентов скорости) [18, 20].

Предложенный в [21] метод определения КПР, который позволяет минимизировать влияние теплотери на результат испытаний, а также контролировать растяжение пламени, основан на применении горелки со встречными потоками. Этим методом авторы работы [21] определили КПР пламен метано- и пропановоздушных смесей. Применялся он также в [22–24] для определения пределов распространения пламени в смесях фторхлоруглеводородов и воздуха. Этот метод используется и в данной работе для исследования влияния добавок ТМФ на КПР пламени метановоздушной смеси.

Существенное преимущество метода определения КПР пламени с применением горелки со встречными потоками заключается в том, что процессы в такой системе можно моделировать при использовании детальных кинетиче-

ских схем. Это позволяет на основе сопоставления результатов расчета и эксперимента получать новые данные о кинетическом механизме ингибирования и совершенствовать используемую кинетическую схему с целью повышения точности расчетов.

Целью данной работы является проверка одного из наиболее обоснованных кинетических механизмов ингибирования пламен добавками ФОС — механизма Вестбрука [6] — для описания полученных экспериментальных данных по влиянию малых добавок ТМФ на КПР пламени метановоздушной смеси.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная установка для определения КПР пламен предварительно перемешанных горючих смесей с добавками ФОС представляет собой горелку со встречными потоками, оснащенную системой подачи газов и системой подачи добавок исследуемых веществ. Схема установки приведена на рис. 1. Горелка изготовлена из кварцевых трубок длиной 300 мм, внутренний диаметр внутренних трубок 16 мм. По внутренним трубкам сверху и снизу подается горючая смесь (метан + воздух), а в зазор между внутренними и внешними трубками подается аргон для предотвращения подмешивания атмосферного воздуха в потоки горючей смеси. Зазор между торцами внутренних трубок горелки составляет 10 мм. На рис. 2

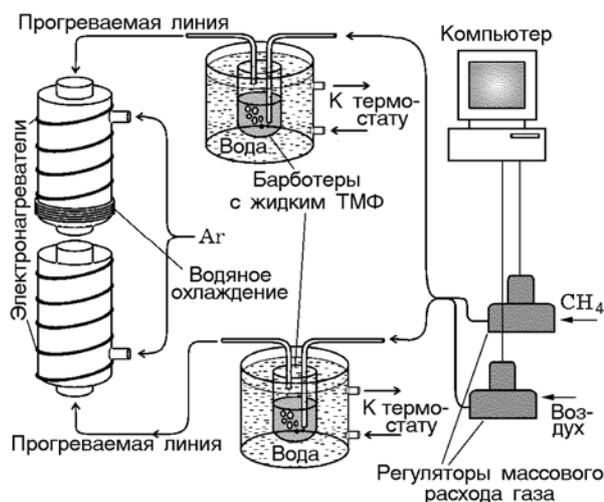


Рис. 1. Экспериментальная установка для определения концентрационных пределов распространения пламени горючей смеси с добавками ФОС

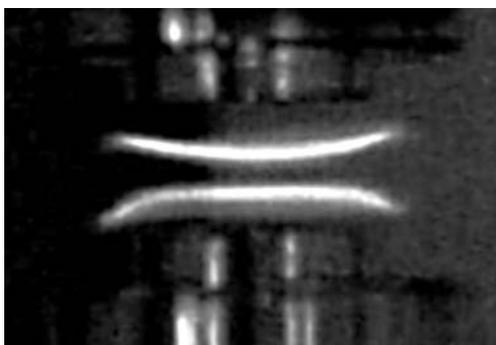


Рис. 2. Фотография пламени предварительно перемешанной метановоздушной смеси, исследуемого методом горелки со встречными потоками

представлена фотография пламени предварительно перемешанной горючей смеси, исследованного методом горелки со встречными потоками. Видно, что пламя имеет две симметричные светящиеся зоны (так называемое «двойное пламя»).

Расход газов устанавливался с относительной точностью $\approx 1\%$ при помощи регуляторов массового расхода газа (MKS Systems Inc., модель 1299S), которыми управляли посредством компьютера. Система подачи газов обеспечивала максимальный поток горючей смеси через обе трубки горелки — около $180 \text{ см}^3/\text{с}$ (при нормальных условиях).

Добавка ТМФ вводилась в оба потока горючей смеси посредством двух барботеров. Для обеспечения необходимой концентрации паров вещества барботеры помещались в водяную баню, температура которой задавалась термостатом. Известно, что влияние любого ингибитора на пламя обусловлено теплофизическим и химическим факторами. Поскольку интерес представляет изучение именно химического механизма ингибирования горения ФОС, целесообразно изучить влияние малых добавок этих веществ на пламена (менее 1% по объему), поскольку в этом случае влияние теплофизического фактора достаточно мало. Максимальная объемная концентрация паров ТМФ в потоке горючей смеси, не зависящая от величины потока (вплоть до $180 \text{ см}^3/\text{с}$), которую позволяют создать используемые барботеры, составляет $\approx 0.5\%$. Для предотвращения конденсации паров ТМФ на внутренних стенках трубок горелки температура потоков горючей смеси поддерживалась $\approx 95^\circ\text{C}$. Для этого на внешних труб-

ках горелки были установлены электрические нагреватели, которые нагревали обдуваемый поток, а он в свою очередь прогревал внутренние трубки горелки и горючую смесь. Температура потоков горючей смеси контролировалась медь-константановыми термопарами, спай которых были расположены по оси горелки на расстоянии 50 мм от выходных срезов внутренних трубок. Для предотвращения перегрева торца верхней трубки за счет горячего конвективного потока от пламени внешняя трубка горелки вблизи выходного среза охлаждалась водой через медную рубашку.

Пламена с противотоком характеризуются градиентом скорости во фронте пламени K , который можно оценить как отношение скорости потоков к расстоянию между трубками горелки, из которых вытекают потоки. Градиент скорости обратно пропорционален времени пребывания молекул в зоне химических реакций в пламени. При увеличении скоростей встречных потоков, а значит, и при увеличении градиента скорости уменьшается время пребывания. Условием гашения пламени является равенство времени пребывания и характерного времени химических реакций в пламени. Это условие и определяет максимальный градиент скорости (или градиент скорости при гашении пламени K_{ext}), который возможен в пламени того или иного состава.

Как уже упоминалось, для определения КПР пламени предварительно перемешанной горючей смеси использовалась методика, предложенная в [21]. Идея метода заключается в нахождении зависимости градиента скорости K_{ext} при погасании пламени, стабилизированного на встречных потоках предварительно перемешанной горючей смеси, от концентрации горючего в смеси (в нашем случае от концентрации метана) или от коэффициента избытка горючего в смеси ϕ . В качестве примера на рис. 3 приведена такая зависимость для метановоздушной смеси, полученная в работе [21]. Величина K_{ext} определялась как сумма скоростей потоков, поделенная на расстояние между трубками горелки. Экстраполяция полученной зависимости до нулевого значения градиента скорости при погасании позволяет определить концентрационные пределы распространения пламени в отсутствие эффектов растяжения и при минимальных теплопотерях.

Как видно из рис. 3, для определения концентрационных пределов распространения нет

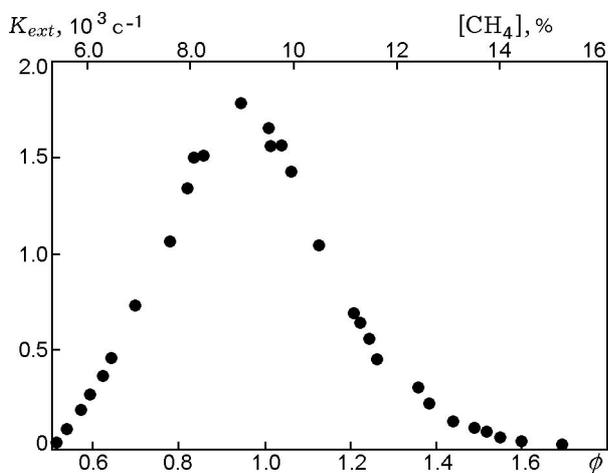


Рис. 3. Зависимость градиента скорости K_{ext} при гашении пламени от концентрации метана в смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ (данные [21])

необходимости получать зависимость $K_{ext}(\phi)$ во всем интервале ϕ . Для экстраполяции этой зависимости к значению $K_{ext} = 0$ достаточно данных только для тех ϕ (или для концентраций метана), которые соответствуют малым значениям K_{ext} , и чем больше данных при малых значениях K_{ext} , тем точнее можно провести экстраполяцию.

Увеличение скорости потоков предварительно перемешанной горючей смеси осуществлялось с шагом $0.5 \text{ см}^3/\text{с}$. Чтобы исключить случайные погасания, при приближении к условиям гашения выдерживался временной интервал, равный $\approx 15 \text{ с}$, между каждыми последующими шагами увеличения скорости потока. Рост скоростей потоков свежей смеси приводил к сближению пламен, а при приближении к условиям погасания они сливались в один светящийся диск. Это помогало при проведении экспериментов отследить приближение к условиям погасания. Для получения надежных данных эксперимент по гашению пламени при одном заданном составе смеси выполнялся минимум три раза.

Описанная методика позволяла определять концентрационные пределы распространения пламени предварительно перемешанной горючей смеси с точностью около $\pm 0.2 \%$ CH_4 в смеси.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для расчетов КПП пламени с учетом

детальной кинетики использовалась программа OPPDIF [25] из программного пакета CHEMKIN-II [26] для решения квазиодномерных уравнений для осесимметричного пламени на встречных потоках [27, 28]. При моделировании КПП пламени определялись по той же методике, что и при проведении экспериментов: рассчитывалась зависимость градиента скорости при гашении пламени K_{ext} от концентрации метана в горючей смеси и выполнялась экстраполяция полученной зависимости к значению $K_{ext} = 0$.

Условия существования-погасания пламени на встречных потоках могут быть описаны так называемой S-образной кривой, которая изначально была получена Фенделлом [29] и позже тщательно проанализирована Лианом [30]. Эта кривая представляет собой зависимость максимальной температуры от числа Дамкеллера, которое определяется как отношение характерного времени течения газа к характерному времени протекания химических реакций. Так как характерное время течения газа обратно пропорционально градиенту скорости, S-образная кривая может быть изображена в координатах «максимальная температура — градиент скорости» (рис. 4). Такая форма кривой обусловлена сильной нелинейной зависимостью скорости реакции горения от температуры. Верхний участок кривой (A) соответствует стабильному пламени, нижний (C) — режиму медленного протекания химических реакций (без пламени). Средний участок кривой (B) — переходная область, которая не реализуется в экспериментах. Если увеличивать градиент скорости, следуя вдоль

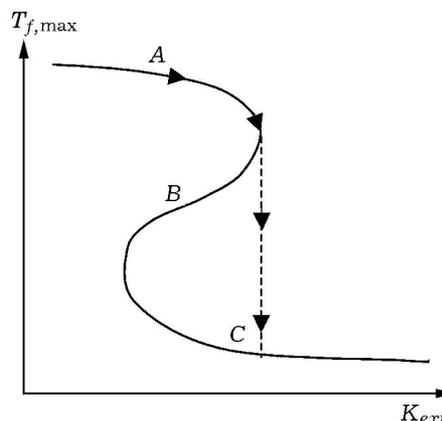


Рис. 4. S-образная кривая

участка A , то максимальная температура пламени начнет внезапно падать и в точке поворота кривой произойдет ее скачок на нижний участок кривой (на рис. 4 показано стрелками). Этот момент соответствует погасанию пламени. Это явление может наблюдаться как в экспериментах, так и при численном моделировании зависимости максимальной температуры пламени от скорости потока.

В ряде работ для численного определения градиента скорости, при котором происходит погасание пламени на встречных потоках, использовался так называемый метод продолжения, предложенный в работе [31]. Этим методом можно рассчитать не только верхний участок S -образной кривой, но и ее среднюю часть, неосуществимую в эксперименте, и определить в результате положение точки поворота, которая соответствует погасанию пламени.

К сожалению, программа OPPDIF не позволяет использовать метод продолжения для моделирования условий погасания пламени. Поэтому в настоящей работе применен подход, основанный на пошаговом увеличении скоростей потоков до тех пор, пока при определенных их значениях программный модуль TWOPNT либо не найдет решения, соответствующего существованию пламени (это можно определить по полученному значению максимальной температуры), либо не сможет найти решения вообще. Чтобы сократить время вычислений, для расчета каждой последующей точки с более высокой скоростью потоков использовалось предыдущее решение. Сначала решение находилось для малых скоростей потоков, при которых пламя заведомо существовало, а значения этих скоростей оценивались из экспериментальных наблюдений.

Насколько близко система подошла к условиям погасания, определяли по характеру зависимости рассчитанной максимальной температуры от скорости потоков: чем ближе к погасанию, тем больше наклон кривой.

При проведении расчетов использовался кинетический механизм, состоящий из двух частей. Одна из них — это механизм реакций для веществ, не содержащих фосфора, т. е. механизм горения метана, другая — механизм превращения фосфорсодержащих соединений. В качестве механизма горения метана использовался детальный кинетический механизм GRI-Mech 3.0 [32], оптимизированный для описания процессов горения природного

газа, он содержит 325 элементарных стадий с участием 53 соединений. В качестве механизма превращений ТМФ использовался механизм Вестбрука и соавторов [6]. В механизм [6] включено 210 элементарных стадий с участием 41 фосфорсодержащего соединения. Для всех фосфорсодержащих веществ использовались уточненные термодинамические и транспортные параметры [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные зависимости градиента скорости K_{ext} при гашении пламени метановоздушной смеси без добавок и с добавкой ТМФ (в интервале концентраций $0 \div 0.5$ %) от объемной концентрации метана в смеси приведены на рис. 5. Для сравнения представлены также данные для смеси метан — воздух с добавкой CF_3Br . Полученные экспериментальные точки K_{ext} (значения при разной концентрации CH_4 и заданной концентрации ТМФ) аппроксимированы линиями, которые экстраполируют данные до значения $K_{ext} = 0$.

На рис. 5 приведены данные для концентраций метана вблизи нижнего (рис. 5, *a*) и верхнего (рис. 5, *б*) пределов распространения пламени исследуемой горючей смеси. Концентрации метана в смеси, соответствующие верхнему или нижнему пределу распространения пламени горючей смеси с добавками и без добавок, определялись по точкам пересечения прямых с осью абсцисс. По данным, представленным на рис. 5, получены зависимости верхнего и нижнего КПП пламени метановоздушной смеси от объемной концентрации ТМФ и CF_3Br . Эти зависимости приведены на рис. 6, где для сравнения нанесены также данные по концентрационным пределам для смеси $CH_4/воздух/CF_3Br$ при температуре ≈ 353 К, полученные в работе [13] с использованием цилиндрической горелки.

Рассмотрим результаты, которые получены методом горелки со встречными потоками, для нижнего и верхнего концентрационных пределов распространения пламени смеси $CH_4/воздух$ в отсутствие добавок. Как видно из рис. 6, пределы распространения пламени в смеси $CH_4/воздух$ составляют 4 ± 0.2 % CH_4 (нижний) и 16.2 ± 0.2 % CH_4 (верхний). Эти данные расходятся с результатами работы [13], согласно которым пределы распространения лежат в интервале концентраций метана $4.75 \div 15.5$ %. Наблюдаемое расхождение

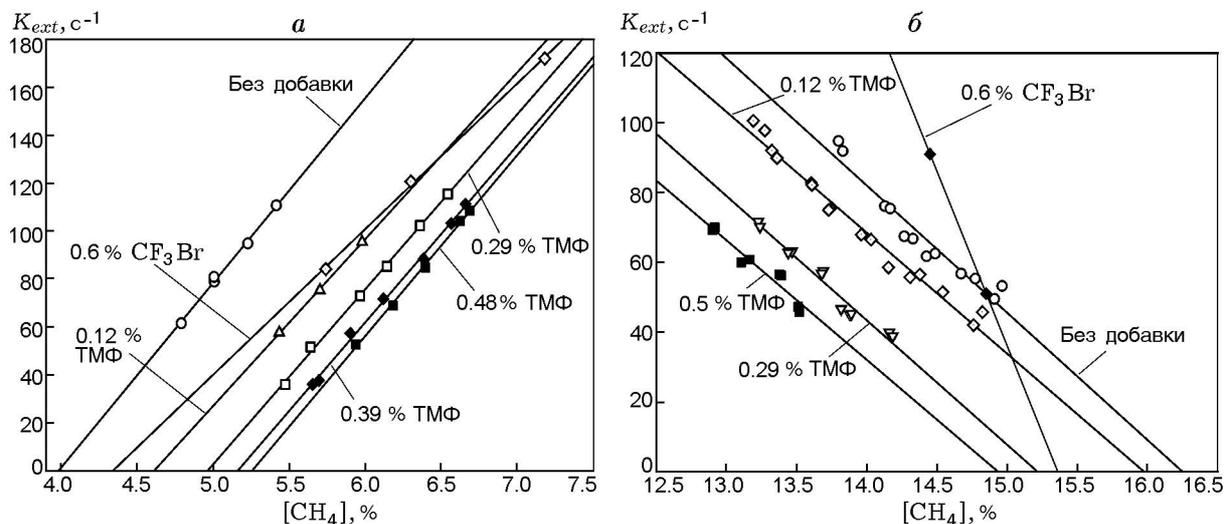


Рис. 5. Зависимость градиента скорости при гашении от концентрации метана при различном содержании ТМФ в смеси, экстраполированная к значению $K_{ext} = 0$:

a — бедное пламя, *b* — богатое пламя

ние, очевидно, связано не с различием температур исходных горючих смесей в экспериментах, так как оно составляет всего ≈ 15 К, а определяется, как уже отмечалось, различием методик, используемых в работах. Следует также заметить, что если бы эксперименты, результаты которых приведены в данной работе, проводились при температуре исходной смеси ≈ 298 К, то концентрационные пределы рас-

пространения были бы несколько уже. В работе [19] показано, что изменение температуры исходной смеси метан/воздух на 70 К приводит к изменению каждого предела примерно на 0.5 %. С учетом этого концентрационный предел в данных условиях должен был бы составлять $4.5 \div 15.7$ % CH_4 . Анализ литературных источников [13, 17–19, 23] показал, что полученные различными методами значения бедного предела распространения пламени для метановоздушной смеси при нормальных условиях лежат в интервале изменения $[CH_4]$ от 4.0 до 5.3 %, а значения богатого предела — в интервале $13.8 \div 15.6$ %. Таким образом, значения нижнего и верхнего пределов, полученные в работе, попадают в эти интервалы, т. е. используемая методика дает вполне приемлемые результаты, согласующиеся с литературными данными.

Эксперименты по определению влияния добавки CF_3Br на пределы распространения пламени позволили, с одной стороны, воспроизвести данные экспериментов [13] и таким образом проверить методику определения пределов, а с другой — сопоставить эффективность ТМФ и CF_3Br с точки зрения их влияния на КПР пламени. Эксперимент выполнялся при концентрации CF_3Br в горючей смеси 0.6 %. Поскольку значения пределов распространения пламени в горючей смеси без добавки не сов-

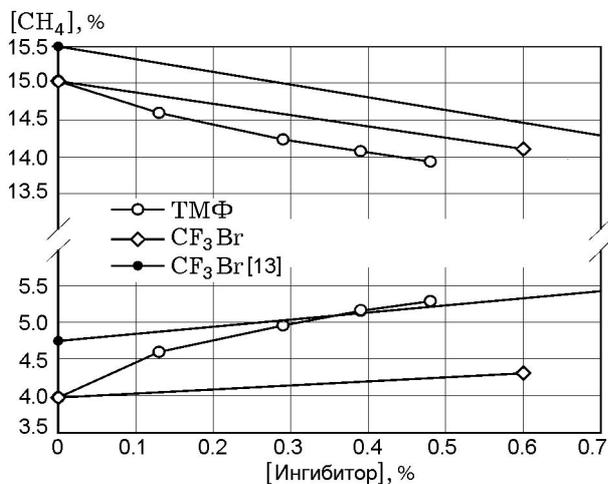


Рис. 6. Зависимости верхнего и нижнего концентрационных пределов распространения пламени метановоздушной смеси от объемной концентрации добавки ингибитора (CF_3Br и ТМФ)

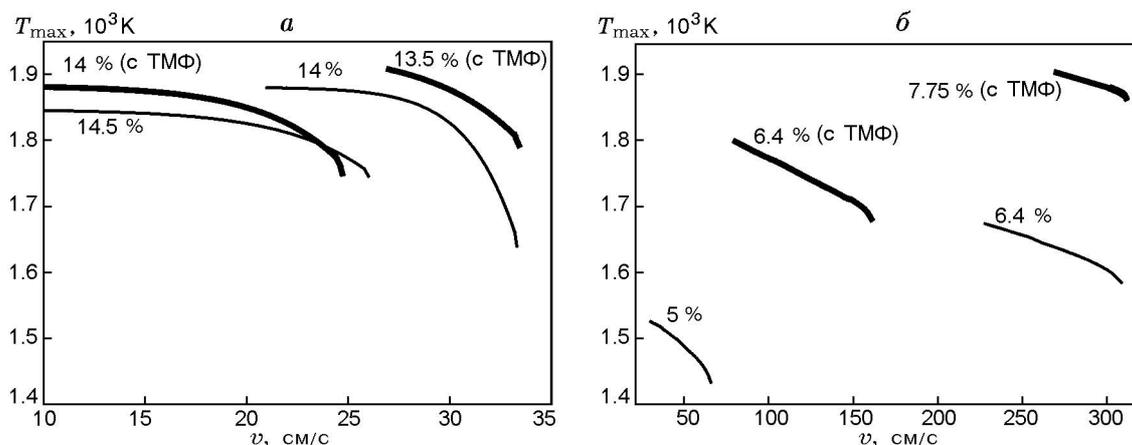


Рис. 7. Рассчитанные зависимости максимальной температуры пламени от скорости потоков:

a — вблизи богатого предела, *б* — вблизи бедного; рядом с кривыми указана концентрация метана в смеси

падают с полученными в работе [13], при сопоставлении данных рассматривалось изменение предела (верхнего или нижнего) при заданной концентрации CF_3Br . Из рис. 6 видно, что согласно данным [13] добавка 0.6 % CF_3Br приводит к уменьшению верхнего концентрационного предела по метану на 1 % и к увеличению нижнего на ≈ 0.5 %. Это согласуется с результатом, полученным с использованием горелки со встречными потоками в данной работе.

Введение ТМФ в горючую смесь, как видно из рис. 6, сужает концентрационные пределы распространения пламени. Относительный эффект влияния ТМФ уменьшается с ростом его концентрации, в частности, добавка 0.12 % ТМФ приводит к изменению обоих пределов по $[\text{CH}_4]$ на ≈ 0.5 %, для изменения же пределов на 1 % необходимо ≈ 0.4 % ТМФ. Примечательно, что в отличие от CF_3Br эффективность влияния ТМФ как на нижний, так и на верхний концентрационный предел в пределах погрешности эксперимента одинакова. Так, например, добавка 0.48 % ТМФ уменьшает верхний предел по $[\text{CH}_4]$ на ≈ 1.1 % и увеличивает нижний на ≈ 1.3 %. Как уже отмечалось, CF_3Br в два раза сильнее изменяет верхний предел, чем нижний. Добавка 0.3 % ТМФ примерно в четыре раза эффективнее увеличивает нижний предел, чем добавка CF_3Br той же концентрации. При этом добавка ТМФ в два раза сильнее уменьшает верхний предел, чем добавка CF_3Br .

Известно, что многие ингибиторы горения,

такие как фторированные углеводороды (например, CF_3Br), по-разному влияют на верхний и нижний концентрационные пределы: более сильно уменьшают верхний и менее сильно увеличивают нижний предел [13, 14]. Этот эффект связан главным образом с тем, что добавка ингибитора к горючей смеси приводит к изменению коэффициента избытка горючего и, таким образом, к снижению обоих концентрационных пределов по метану, а в результате — к различной эффективности влияния добавки на верхний и нижний пределы. Как показали эксперименты, подобного эффекта не наблюдается при добавлении ТМФ к горючей смеси.

На рис. 7 представлены рассчитанные зависимости максимальной температуры пламени от скорости потоков вблизи богатого и бедного пределов. Из полученных зависимостей были определены градиенты скорости при гашении пламен заданного состава. Результаты экспериментов и расчета зависимости $K_{ext} = f([\text{CH}_4])$ для пламени без добавки и с добавкой 0.12 % ТМФ представлены на рис. 8. Видно, что в обоих случаях экспериментальные зависимости $K_{ext} = f([\text{CH}_4])$ лучше согласуются с рассчитанными для бедных смесей, чем для богатых смесей. На рис. 9 приведены экспериментальные и рассчитанные зависимости верхнего и нижнего концентрационных пределов распространения пламени от объемной концентрации ТМФ в метановоздушной смеси. Видно, что рассчитанные значения бедных concentra-

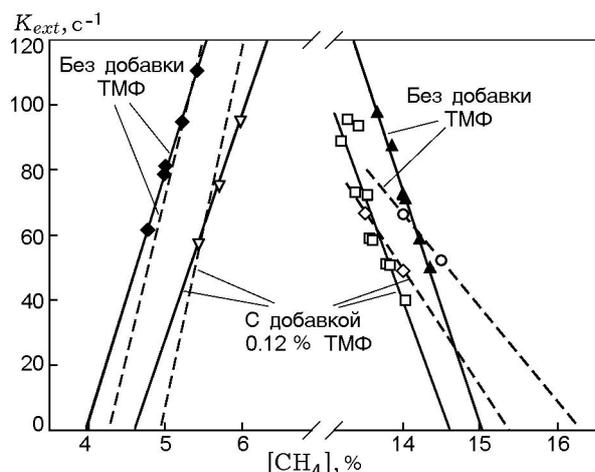


Рис. 8. Экспериментальные и рассчитанные зависимости градиента скорости при гашении пламени от объемной концентрации CH_4 в смеси метан/воздух (без добавки и с добавкой 0.12 % ТМФ):

сплошные линии — экстраполяция экспериментальных данных, штриховые — экстраполяция данных расчета

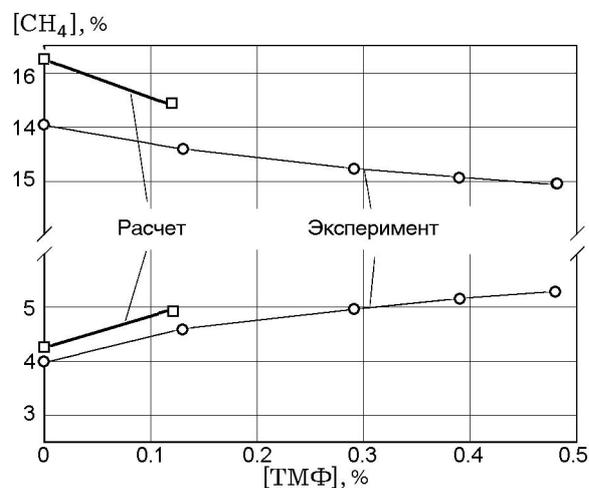


Рис. 9. Экспериментальные и рассчитанные зависимости верхнего и нижнего концентрационных пределов распространения пламени в метановоздушной смеси от объемной концентрации ТМФ

концентрационных пределов для пламени с добавкой и без добавки также лучше согласуются с соответствующими экспериментальными значениями, чем значения богатых пределов. В частности, рассчитанное значение бедного предела для пламени горючей смеси без ТМФ 4.2 % достаточно хорошо согласуется с эксперимен-

тальным результатом 4 %. По данным моделирования увеличение нижнего концентрационного предела при добавлении к горючей смеси 0.12 % ТМФ составило 0.7 %, что также согласуется с данными эксперимента (в пределах ошибок измерения). Рассчитанное значение богатого концентрационного предела пламени без добавки, как видно, хорошо совпадает с экспериментальной величиной. Однако имеется расхождение между данными экспериментов и результатами моделирования по уменьшению богатого предела при введении в смесь 0.12 % ТМФ. По всей видимости, это обусловлено несовершенством кинетического механизма. Например, в богатых пламенах, как известно, образуются тяжелые углеводороды, которые не учитываются в механизме.

Тот экспериментальный факт, что ТМФ одинаково влияет как на нижний, так и на верхний концентрационный предел в отличие, например, от CF_3Br , который, как отмечалось, более сильно изменяет верхний предел, чем нижний, качественно согласуется с тем, что было установлено в работе [12], где изучалось влияние добавок ТМФ на скорость распространения пламен предварительно перемешанных пропановоздушных смесей с различным коэффициентом избытка горючего ϕ . Было обнаружено, что эффективность ингибирования, определенная по уменьшению скорости распространения пламени, падает с ростом ϕ в области $\phi > 1.3$. Это было объяснено тем, что при $\phi > 1.3$ как в зоне реакций, так и в зоне конечных продуктов горения увеличивается содержание веществ типа $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{P}_n$ (например, CH_3PO_2) — продуктов неполного сгорания ТМФ, и при этом уменьшается содержание активных фосфорсодержащих соединений, участвующих в каталитических циклах рекомбинации радикалов (PO , PO_2 , НОРО , НОРО_2), что приводит к уменьшению эффективности ингибирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что введение добавок ТМФ в метановоздушную смесь приводит к сужению концентрационных пределов распространения пламени.

Обнаружено, что малые добавки ТМФ (до 0.4 %) эффективнее влияют на концентрационные пределы распространения пламени, чем добавки CF_3Br .

Сопоставление данных эксперимента и результатов моделирования показало, что механизм Вестбрука удовлетворительно описывает эксперименты по влиянию ТМФ на бедный концентрационный предел распространения пламени. В то же время расхождения между экспериментальными и расчетными данными для богатого предела весьма существенны, что свидетельствует о необходимости дальнейшего совершенствования кинетической схемы Вестбрука.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wainner R. T., McNesby K. L., Daniel A. W., Miziolek A. W., Babushok V. I.** 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.
2. **Korobeinichev O. P., Mamaev A. L., Sokolov V. V., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M.** Experimental study and modeling of the effect of phosphorous-containing compounds on premixed atmospheric methane-oxygen flame structure and propagation velocity // Halon Options Technical Working Conference (HOTWC). Center for Global Environmental Technologies, Albuquerque, NM, 2001. P. 173–186.
3. **Glaude P. A., Curran H. J., Pitz W. J., Westbrook C. K.** Kinetic study of the combustion of organophosphorus compounds // Proc. Combust. Inst. 2001. V. 28. P. 1749–1756.
4. **Glaude P. A., Melius C. F., 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.
5. **Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Bolshova T. A., Jayaweera T. M., Melius C. F., Pitz W. J., Westbrook C. K.** Flame inhibition by phosphorus-containing compounds in lean and rich propane flames // Proc. Combust. Inst. 2004. V. 30, N 2. P. 2350–2357.
6. **Jayaweera T. M., Melius C. F., Pitz W. J., Westbrook C. K., Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Rybitskaya I. V., Curran H. J.** Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios // Combust. Flame. 2005. V. 140, N 1–2. P. 103–115. http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion2.html#Organophosphorus_Compounds_Effect_on_Flame_Speeds_over_a_Range_of_Equivalence_Ratios_2004.
7. **Hastie J. W., Bonnell D. W.** Molecular chemistry of inhibited combustion systems // National Bureau of Standards Report. No. NBSIR 80–2169. 1980.
8. **Werner J. H., Cool T. A.** Kinetic Model for the decomposition of DMMP in a hydrogen/oxygen flame // Combust. Flame. 1999. V. 117. P. 78–98.
9. **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.
10. **Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Shvartsberg V. M., Chernov A. A.** The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames. I: Quantitative determination of final phosphorus-containing combustion products composition in hydrogen-oxygen flame // Combust. Flame. 1999. V. 118, N 4. P. 718–726.
11. **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.
12. **Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Knyazkov D. A., Rybitskaya I. V.** Inhibition of atmospheric lean and rich $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ flames by phosphorus-containing compound // Proc. Combustion Inst. 2007. V. 31. P. 2741–2748.
13. **Saito N., Saso Y., Liao C., Ogawa Y., Jnoe Y.** Flammability peak concentrations of halon replacements and their function as fire suppressant // Halon Replacements: Technology and Science. Amer. Chem. Soc., Symposium Series. P. 243–257.
14. **Shebeko Yu. N., Azatyan V. V., Bolodian I. A., Navzenya V. Yu., Kopylov S. N., Shebeko D. Yu., Zamishevski E. D.** The influence of fluorinated hydrocarbons on the combustion of gaseous mixtures in a closed vessel // Combust. Flame. 2000. V. 121. P. 542–547.
15. **Coward H. F., Jones G. W.** Limits of flammability of gases and vapors // Bureau of Mines Bull. 503. Washington, DC, 1952.
16. **Lovachev L. A., Babkin V. C., Bunev V. A. et al.** Flammability limits. An invited review // Combust. Flame. 1973. V. 20. P. 259–289.
17. **Баратов А. Н., Корольченко А. Я., Кравчук Г. Н.** Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд. В 2 кн. М.: Химия, 1990. С. 30.
18. **Ishizuka S.** Determination of flammability limits using a tubular flame geometry // J. Loss Prev. Process. Ind. 1991. V. 4. P. 185–193.
19. **Hichens R. K., Dlugogorski B. Z., Kennedy E. M. Z.** Advantages and drawbacks of tubular flow burner for testing flammability limits // Halon Options Technical Working Conference (HOTWC). 1999. <http://www.bfrl.nist.gov/866/HOTWC/HOTWC2006/pubs/R9902736.pdf>.

20. **Hertzberg M.** The theory of flammability limits: natural convection // Bureau of Mines. Rep. of Investigation. RI-8127, 1976.
21. **Law C. K., Zhu D. L., Yu G.** Propagation and extinction of stretched premixed flames // Proc. Combust. Inst. 1986. V. 21. P. 1419–1426.
22. **Womeldorf C., King M., Grosshandler W.** Lean flammability limit as a fundamental refrigerant property: Phase I // NIST Interim Techn. Rep. 1995. Available from: <http://www.fire.nist.gov/bfrlpubs/fire95/PDF/f95083.pdf>.
23. **Womeldorf C., Grosshandler W.** Lean flammability limit as a fundamental refrigerant property: Phase II // NIST Interim Techn. Rep. 1996.
24. **Grosshandler W., Donnelly M., Womeldorf C.** Lean flammability limit as a fundamental refrigerant property: Phase III // NIST Interim Techn. Rep. 1998.
25. **Lutz A. E., Kee R. J., Grcar J. F., Rupley F. M.** Chemkin Collection, Unlimited Release. Sandia Nat. Laboratories, Livermore, CA, 1997.
26. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics // Sandia Nat. Laboratory Report SAND89-8009. 1989.
27. **Kee R. J., Miller J. A., Evans G. H., Dixon-Lewis G.** A computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flames // Twenty-Second Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. V. 22. P. 1479–1494.
28. **Chelliah H. K., Law C. K., Ueda T., Smooke M. D., Williams F. A.** An experimental and theoretical investigation of the dilution, pressure and flow-field effects on the extinction condition of the methane-air-nitrogen diffusion flames // Proc. Combust. Inst. 1990. V. 23. P. 503–511.
29. **Fendell F. E.** Ignition and extinction in combustion of initially unmixed reactants // J. Fluid Mech. 1965. V 21. P. 281–303.
30. **Linan A.** Asymptotic analysis of unsteady diffusion flames for large activation energies // Acta Astronaut. 1974. V. 1. P. 1007–1039.
31. **Nishioka M., Law C. K., Takeno T.** A flame-controlling continuation method for generating S-curve responses with detailed chemistry // Combust. Flame. 1996. V. 104. P. 328–342.
32. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C. Jr., Lissianski V. V., Qin Z.** GRI Mech 3.0. 1999. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.

Поступила в редакцию 12/1 2007 г.
