

РГБ ОД
28 НОЯ 2000

На правах рукописи

Шварцберг Владимир Маркович

"ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДОРОДО-КИСЛОРОДНЫХ И
МЕТАНО-КИСЛОРОДНЫХ РАЗРЕЖЕННЫХ ПЛАМЕН С
ДОБАВКОЙ ТРИМЕТИЛФОСФАТА"

[02.00.03] – органическая химия

Автореферат диссертации
На соискание ученой степени кандидата химических наук

Новосибирск
2000

Работа выполнена в Институте химической кинетики и горения
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор
Коробейничев О.П.

Официальные оппоненты д.ф.-м.н. Чесноков Е.Н.
д.ф.-м.н. Кталхерман М.Г.

Ведущая организация Институт катализа СО РАН
Им Г.К. Борескова

Защита состоится 28 июня 2000 года в 16³⁰ часов на заседании диссертационного
совета К002.20.01 в Институте химической кинетики и горения СО РАН по
адресу: 630090 Новосибирск-90, ул. Институтская, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химической
кинетики и горения СО РАН

Реферат разослан

2000 года

Ученый секретарь

доктор химических наук, профессор

Диссертационного совета



Грипан Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Актуальность проблемы, решению которой посвящена данная работа, определяется двумя основными факторами. С одной стороны, это интерес к химии деструкции фосфорорганических соединений (ФОС) в пламенах связан с проблемой уничтожения запасов химического оружия и других высокотоксичных промышленных отходов методом сжигания. Создание безопасной и эффективной технологии сжигания токсичных фосфорсодержащих веществ невозможно без понимания химических процессов, происходящих в пламени. С другой стороны, актуальность представляемой работы определяется проблемой поиска новых экологически безопасных ингибиторов, способных заменить широко используемые в настоящее время хлораны. Среди наиболее перспективных кандидатов - фосфорсодержащие соединения и в том числе ФОС. Представляемая работа посвящена как исследованию механизма деструкции ТМФ в пламенах, так и изучению того влияния, которое ФОС оказывают на процесс горения водородо-кислородных и метано-кислородных пламен. Понимание механизма влияния ФОС и продуктов их деструкции на процессы горения может облегчить поиск наиболее эффективных фосфорсодержащих ингибиторов.

Цель работы Задачи, стоящие на момент начала проведения исследования, состояли из нескольких этапов. Первый этап заключался в изучении химической и тепловой структуры водородо-кислородного пламени с малой добавкой триметилфосфата (ТМФ). Особое внимание уделялось идентификации и измерению концентрации промежуточных и конечных продуктов деструкции ТМФ в пламени. Задачей второго этапа заключалась в изучении влияния добавки ТМФ на химическую и тепловую структуру водородо-кислородного пламени. Наибольший интерес представляло исследование изменения концентрационных профилей атомов (H, O) и радикала OH при введении в пламя добавки ТМФ. Задачей было на основе полученных данных по структуре пламени, а

также на появившихся к тому времени литературных данных, предложить механизм деструкции ТМФ в пламени. Для того, чтобы расширить наши представления о механизме влияния ФОС на пламена, была поставлена задача исследовать структуру бедного метано-кислородного пламени с добавкой ТМФ.

Научная новизна В представляемой работе впервые было детально изучена химическая и тепловая структура стехиометрического водородо-кислородного пламени с добавкой ТМФ, стабилизированного на плоской горелке при низком давлении. Впервые были идентифицированы продукты деструкции ТМФ в пламени и измерены профили их концентраций. На основе экспериментальных данных впервые была предложена кинетическая модель деструкции ТМФ в пламени. Впервые экспериментально было обнаружено, что введение ТМФ в водородно-кислородное пламя приводит к уменьшению ширины зоны горения и увеличению полноты сгорания. Таким образом, было показано, что малые добавки ФОС оказывают промотирующее влияние на водородные пламена. Анализ полученных экспериментальных данных позволил объяснить наблюдаемое явление. Впервые было изучена химическая структура бедного разреженного метано-кислородного пламени с добавкой ТМФ. Впервые были измерены концентрации конечных фосфорсодержащих продуктов деструкции ТМФ: PO , PO_2 , $HOPO$ и $HOPO_2$. На основе экспериментальных данных впервые было предложено объяснение, почему одни и те же процессы приводят к промотированию водородо-кислородных пламен и к ингибированию метано-кислородных.

Практическая ценность Практическая ценность представляемой работы определяется применением предложенного механизма деструкции ТМФ в пламенах в качестве первого шага для моделирования процессов деструкции боевого отравляющего вещества зарина ($(C_2H_7O)(CH_3)(F)PO$) в пламенах. При всех структурных различиях между ТМФ и заринном имеются общие закономерности процессов разложения ФОС в пламени, которые позволят создать кинетическую модель деструкции зарина в пламени. Влияние,

которое оказывают фосфорсодержащие соединения на процесс горения, также является важной информацией при разработке реальной технологии уничтожения химического оружия.

Публикации и апробации работы. Результаты исследований опубликованы в 6 статьях. Всего по данной теме включая тезисы докладов, опубликовано 12 работ. Результаты работы докладывались на Семинаре по молекулярно-пучковому отбору пробы (Эстес Парк, США, 1994 г.), на 26-ом и 27-ом Международных Симпозиумах по горению, на 4-ой Международной конференции по химической кинетике (Гейдерсбург, США, 1997г), на 4-ом ежегодном семинаре рабочей группы "Уничтожение Химического Оружия" (Итака, США, 1996г.).

Структура и объем. Диссертация состоит из введения четырех глав, выводов и библиографии. Первая глава посвящена литературному обзору, в котором освещается современное состояние проблемы. Особое внимание в обзоре уделено исследованиям химических процессов, протекающих в пламенах с добавками ФОС. Вторая глава посвящена описанию экспериментальной установки. Третья глава содержит результаты исследования структуры водородо-кислородного пламени с добавками ТМФ, стабилизированного на плоской горелке при $P=47$ торр. Измеренные профили концентраций 18 компонентов пламени позволили предложить кинетическую модель деструкции ТМФ в пламени и объяснить природу обнаруженного влияния, которое оказывает ФОС на процесс горения водородо-кислородного пламени. Четвертая глава посвящена исследованию структуры разреженного метано-кислородного пламени. На основании данных по структуре пламен было показано, что ТМФ ингибирует метановые пламена. Также было убедительно показано, что механизмы реакций с участием фосфорсодержащих соединений в водородном и метановом пламени сходны друг с

другом. В четвертой главе также приведено объяснение промотирующему и ингибирующему влиянию, которое оказывают ФОС на пламена различного состава.

Содержание работы приведено на 121 страницах и 40 рисунках.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Исследовательского Офиса Армии США по гранту DAAG 55-97-1-0407.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Описание экспериментальной установки

Для проведения экспериментов по изучению химической структуры пламен с добавками ТМФ использовался автоматизированный масс-спектрометрический комплекс с молекулярно-пучковой системой отбора пробы, созданный на основе установки, описанной ранее [1]. Для исследования предварительно перемешанных плоских пламен с добавками ФОС была разработана камера сгорания, горелка и системы подачи

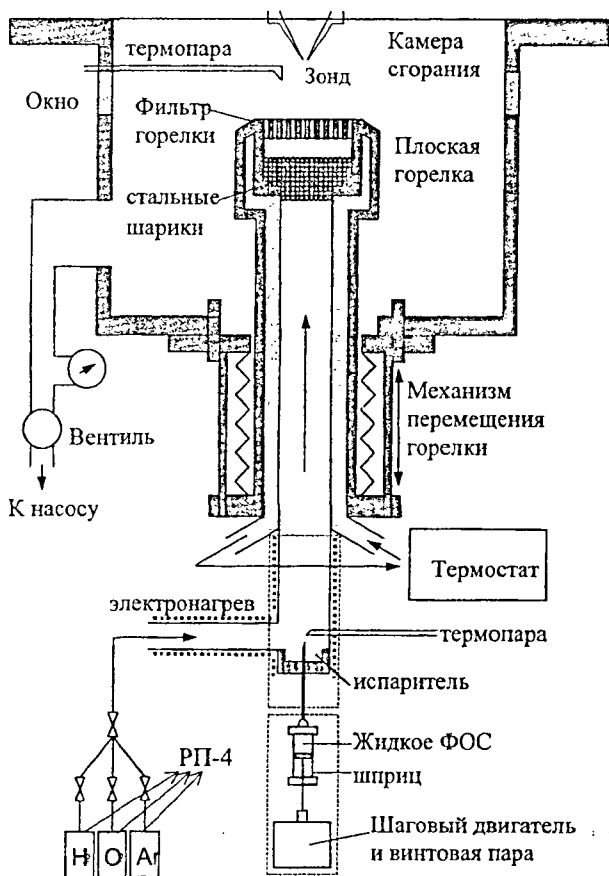


Рис. 1. Камера сгорания и узел

компонентов газовой смеси и жидкого ФОС.

Плоская горелка диаметром 40 мм и система подачи горючей смеси представляет собой единый узел, снабженный системой подогрева самой горелки и линии подачи горючей смеси и соединяющийся с камерой сгорания с помощью фланца (см. рис. 1). Равномерное распределение потока горючей смеси над горелкой достигается с помощью латунного диска, в котором просверлено около 350 отверстий диаметром 0,7 мм, и засыпкой стальными шариками диаметром 3 мм внутри горелки. Одномерность пламени над такой горелкой подтверждена термопарными измерениями. Использование горелки с фильтром из пористого металла, и в том числе принятой за стандарт в исследованиях плоских газовых пламен горелки МакКенна, производимой серийно компанией МакКенна Продактс, для пламен с добавкой ФОС сильно затруднено из-за накапливающихся на поверхности продуктов их неполной деструкции. Продолжительная работа с пламенами, содержащими фосфорные соединения, приводит к необратимому загрязнению фильтра горелки. Разработанная нами горелка лишена этого недостатка и, благодаря фланцевому соединению, легкосъемна и быстро заменяема. Налет на поверхности горелки, образующийся в процессе работы, легко удаляется водой. Горелка способна перемещаться вдоль собственной оси за счет деформации сильфона при вращении винтовой пары, что позволяет производить отбор зондом на различных расстояниях от поверхности горелки. Минимальное перемещение горелки относительно зонда составляет 0,01 мм. Чтобы избежать конденсации паров ФОС, горелка и линия подачи термостатируются за счет циркуляции теплоносителя. Компоненты горючей смеси подаются регуляторами потока РП-4, разработанными в Институте катализа СО РАН. Горючая смесь, поступая в испаритель, нагревается до температуры, необходимой для создания достаточного давления паров ФОС, и далее по термостатированной линии подается в горелку.

Подача жидкого ФОС в поток предварительно перемешанной и подогретой горючей смеси осуществляется с помощью специального шприца. Шприц вакуумноплотно присоединен к испарителю, а поршень шприца приводится в движение шаговым двигателем через винтовую пару. Поршень шприца имеет две кольцевые прокладки, пространство между которыми откачивается вакуумным насосом. Это обеспечивает вакуумную герметичность шприца. При применении обычного поршня в шприц, соединенный с вакуумной системой, проникают пузырьки воздуха и, расширяясь, вытесняют жидкость в испаритель. Это, в свою очередь, приводит к неуправляемой подаче ФОС в горючую смесь. Применение такой системы подачи позволяет, с одной стороны, точно задавать начальную концентрацию, а с другой, работать с малыми количествами вещества, что важно при работе с высокотоксичными соединениями.

2. Структура пламени $H_2/O_2/Ar$ с добавкой ТМФ

Для изучения процессов деструкции ТМФ в пламени изучалось предварительно перемешанное стехиометрическое водородо-кислородное пламя (H_2 - 26 %; O_2 - 13 %; Ar

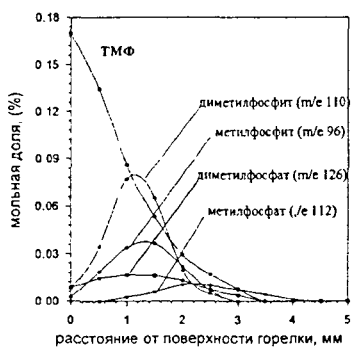


Рис. 2.

Концентрационные профили ТМФ, диметилфосфата, диметилфосфита, метилфосфата и метилфосфита в стехиометрическом водородо-кислородном пламени с добавкой 0,2 % ТМФ.

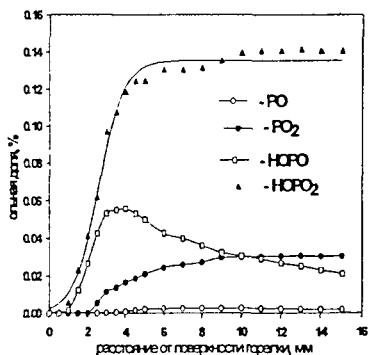


Рис.3.

Концентрационные профили PO , PO_2 , $НОРО$ и $НОРО_2$ в стехиометрическом водородо-кислородном пламени при давлении 47 торр с добавкой 0,2 % ТМФ.

- 61 %) с добавкой 0,2 % ТМФ, стабилизированное на плоской горелке при давлении 47 торр и начальной температуре 370К. При отборе проб из различных зон пламени были идентифицированы следующие реагенты и продукты горения: H_2 , O_2 , H_2O , H , O , OH , CO , CO_2 , ТМФ, диметилфосфат $((CH_3O)_2(OH)PO)$, диметилфосфит $((CH_3O)_2(H)PO)$, метилфосфат $((CH_3O)(OH)_2PO)$, метилфосфит $((CH_3O)(OH)(H)PO)$, ортофосфорную кислоту $((HO)_3PO)$, PO , PO_2 , $HOPO$, $HOPO_2$. Также были измерены концентрации всех идентифицированных компонентов пламени. Промежуточными фосфорсодержащими

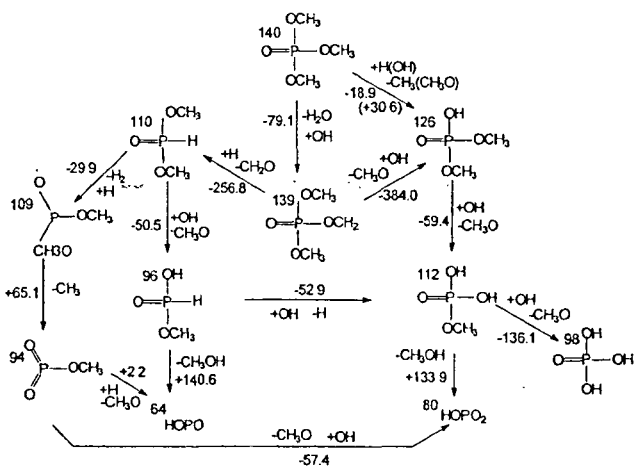


Рис. 6. Схема механизма деструкции ТМФ в пламени. Деструкция $(HO)_3PO$ [3] и механизм Тваровски [2] на схеме не приведены для краткости. Числа над стрелками указывают энтальпию реакций в кДж/моль.

продуктами деструкции ТМФ в водородо-кислородном пламени являются диметилфосфат, диметилфосфит, метилфосфат, метилфосфит и ортофосфорная кислота. Конечными фосфорсодержащими продуктами распада ТМФ являются оксиды фосфора и кислоты PO , PO_2 , $HOPO$ и $HOPO_2$. Концентрационные профили промежуточных продуктов распада ТМФ в пламени приведены на рис. 2. На рис. 2 видно, что диметилфосфат, диметилфосфит, метилфосфат и метилфосфит образуются у

поверхности горелки и полностью расходуется на расстоянии 4 мм от поверхности горелки. Концентрационные профили PO , PO_2 , НОРО и НОРО_2 приведены на рис. 3. Полученные данные по химической структуре водородо-кислородного пламени с добавкой ТМФ позволили нам предложить кинетический механизм деструкции ТМФ в пламени. На рис. 6 схематически представлен механизм деструкции ТМФ. Стадии, взводящие в механизм можно разделить на 2 части: (1) реакции предложенные Тваровски [2], описывающие взаимодействия PO , PO_2 , НОРО и НОРО_2 с радикалами; (2) реакции, описывающие деструкцию $(\text{НО})_3\text{PO}$, предложенные С. Ильным [2]; (3) реакции распада ТМФ и промежуточных продуктов его деструкции.

3. Влияние добавки ТМФ на процесс горения

На рис. 4 приведены температурные профили, измеренные в пламени без добавки

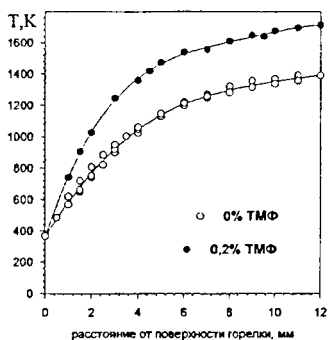


Рис. 4.

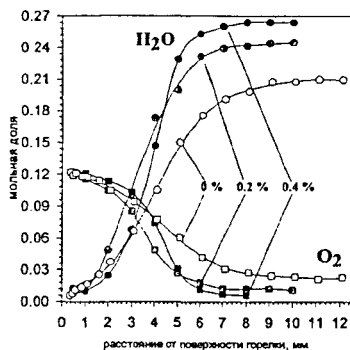


Рис. 5.

Рис. 4. Температурные профили, измеренные для пламени без добавки ТМФ (белые символы) и с добавкой 0,2 % ТМФ (закрашенные символы).

Рис. 5 Профили концентрации O_2 и H_2O в водородо-кислородных пламенах без добавки (белые символы), с добавкой 0,2 % (серые символы) и с добавкой 0,4 % ТМФ (черные символы); давление 47 торр.

в пламени с добавкой 0,2 % ТМФ. Измеренные профили наглядно демонстрируют повышение конечной температуры пламени примерно на 300K и уменьшение ширины зоны горения почти на 2 мм. Для подтверждения наблюдаемого эффекта были измерены

профили концентрации основных компонентов пламени в пламенах без добавки и с добавкой ТМФ. На рис. 5 проведены концентрационные профили O_2 и H_2O в пламени без добавок и в пламени с добавкой 0,2 % и 0,4 % ТМФ. Результаты измерений показывают, что введение в пламя ТМФ приводит к увеличению полноты сгорания, о чем свидетельствует возрастание концентрации H_2O , и уменьшению ширины зоны пламени. Следует отметить, что повышение концентрации H_2O и температуры не может быть объяснено введением в состав горючей смеси столь малого количества. При увеличении концентрации ТМФ до 0,4 %, происходит дальнейшее увеличение конечной концентрации воды и, следовательно, полноты сгорания. Но на рис. 5 отчетливо видно, что у поверхности горелки на профиле кислорода (O_2) и воды появляется горизонтальная "полочка". При наблюдении пламени видно, что при увеличении концентрации ТМФ с 0,2 до 0,4 % увеличивается темная зона у поверхности горелки.

Также было изучено влияние добавки ТМФ на концентрации активных частиц в пламени. На рисунке 6 приведены профили мольных долей H , O и OH в стехиометрическом водородо-кислородном пламени без добавки и с добавкой 0,2 %

ТМФ. Профили концентрации, приведенные на рис. 6, наглядно демонстрируют, что при введении в пламя добавки ТМФ происходит уменьшение мольной доли атома H с 0,078 до 0,055 (в максимуме), для атома O - с 0,0078 до 0,007. Мольная доля радикала OH при введении добавки ТМФ

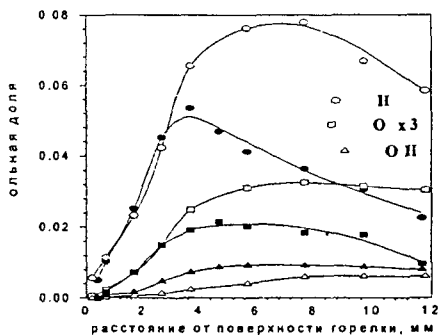


Рис. 6. Профили мольных долей H , O и OH в стехиометрическом водородо-кислородном пламени без добавки (белые символы) и с добавкой 0,2 % ТМФ (черные символы). Давление 47 торр.

возросла примерно на 0,004. Профили концентрации Н, О и ОН в пламени с добавкой ТМФ были получены с помощью коэффициентов чувствительности, определенных путем расчетов для пламени без добавки.

4, Структура метано-кислородного пламени с добавкой ТМФ

Для исследования влияния добавок ТМФ на метановые пламена была изучена химическая и тепловая структура бедного $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ (0,078/0,222/0,7) пламени,

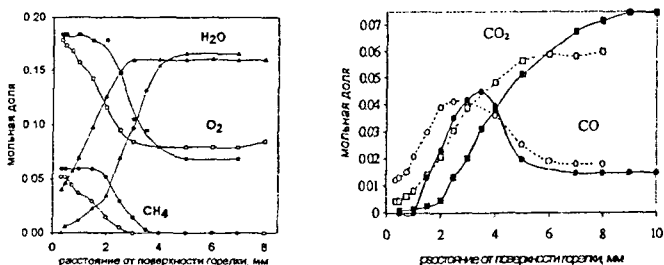


Рис. 7. Концентрационные профили CH_4 , O_2 , H_2O , CO и CO_2 в бедном метано-кислородном пламени без добавки (белые символы) и с добавкой 0,37 % ТМФ (черные символы).

стабилизированного на плоской горелке при давлении 76 торр и начальной температуре 370 К. В горючую смесь вводилась добавка 0,37 % (объем.) ТМФ. Полученные концентрационные профили стабильных компонентов (CH_4 , O_2 , H_2O , CO , CO_2) и профили температуры для пламени с добавкой ТМФ и для чистого пламени приведены на Рис. 7. Из сравнения данных для чистого пламени и пламени с добавкой видно, что введение в пламя ТМФ приводит к расширению зоны горения по основным компонентам пламени. Из полученных концентрационных профилей видно, что общее увеличение ширины зоны горения происходит благодаря расширению темной зоны. Это подтверждается и визуальными наблюдениями. Очевидно, что наблюдаемое изменение ширины зоны горения связано с уменьшением скорости свободного распространения

пламени под действием ТМФ и свидетельствует об ингибирующем влиянии на пламя ТМФ или продуктов его распада.

На Рис. 8 приведены концентрационные профили конечных фосфорсодержащих продуктов распада ТМФ в пламени: PO , PO_2 , $HOPO$ и $HOPO_2$, а также профиль мольной доли ТМФ. Для определения концентраций этих соединений были использованы коэффициенты чувствительности,

определенные ранее. Как видно, на Рис. 8, сумма конечных концентраций

фосфорсодержащих соединений с хорошей точностью равна начальной концентрации ТМФ. Этот факт свидетельствует о том, что коэффициенты чувствительности были определены правильно. Полученные профили концентрации PO , PO_2 , $HOPO$ и $HOPO_2$ отличаются от профилей этих веществ в водородо-кислородных пламенах, но наблюдается определенное сходство. Расположение концентрации соединений фосфора в порядке убывания будет одинаковы для обоих пламен: $HOPO_2 > PO_2 > HOPO > PO$. Кроме того, концентрация PO очень мала во всех исследованных пламенах, а поведение концентрации $HOPO$ по зоне горения имеет характерный максимум. Это свидетельствует о том, что процессы взаимных превращений соединений фосфора при возможных различиях имеют общие черты. Подобное сходство позволило моделировать структуру пламени $CH_4/O_2/Ar/TMF$, используя в качестве основы механизм деструкции ТМФ в водородо-кислородных пламенах. Расчеты профилей концентраций PO , PO_2 , $HOPO$ и

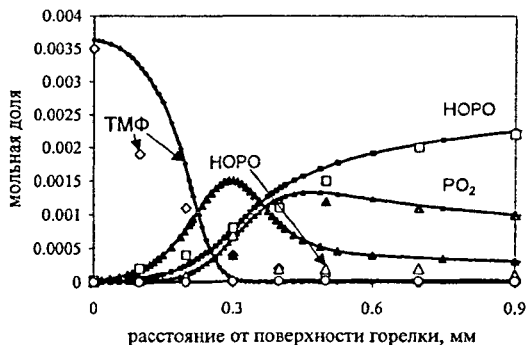


Рис. 8. Концентрационные профили PO , PO_2 , $HOPO$, $HOPO_2$ и ТМФ в бедном метано-кислородном пламени при давлении 76 торр. Символы - эксперимент, линии - моделирование.

НОРО₂ и их сопоставление с экспериментальными данными показали, что применение механизма деструкции ТМФ удовлетворительно описывают экспериментальные данные..

5. Механизм влияния ФОС на процесс горения водородо-кислородных и метано-кислородных пламен

Классическое понимание ингибирования заключается, прежде всего, в уменьшении скорости свободного распространения фронта пламени при введении небольшой добавки ингибитора. Поэтому было важно на расчетах продемонстрировать применимость предлагаемой кинетической модели для расчетов скоростей свободного распространения пламени. Расчеты этих скоростей проведены Т.А. Большой. На Рис.

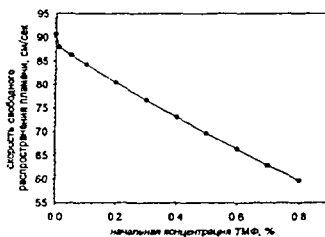
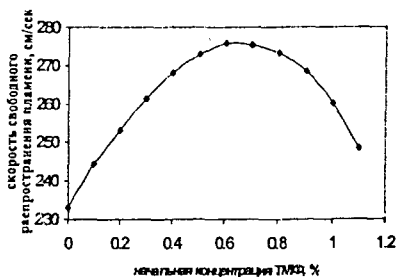


Рис. 9. Рассчитанная скорость свободного распространения метано-кислородного пламени при давлении 76 торр как функция начальной концентрации ТМФ (данные Т.А. Большой).

9 приведены результаты расчета скорости свободного распространения $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламени (0.078/0.222/0.7) при давлении 76 торр и начальной температуре 370К как функции начальной концентрации ТМФ. На

Рис. 9 видно, что механизм предсказывает линейное падение скорости горения с ростом концентрации ТМФ. Также с помощью расчетов было исследовано влияние ТМФ на скорость свободного распространения водородо-кислородного пламени. На Рис. 10



приведены результаты расчетов для стехиометрического (0,26/0,13/0,61)

Рис. 10. Рассчитанная скорость свободного распространения стехиометрического $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ пламени при давлении 47 торр и $T_0=370\text{K}$ как функция начальной концентрации ТМФ в пламени (данные Т.А. Большой).

водородо-кислородного пламени при $P=47$ торр и $T_0=370K$. Как видно на Рис. 10, кривая зависимости имеет максимум, находящийся при концентрации ТМФ 0,6 %. Таким образом, для водородо-кислородного пламени ТМФ может являться как промотором, так и ингибитором в зависимости от диапазона концентрации. В диапазоне концентраций до 0,5 % добавка ТМФ приводит к росту скорости распространения пламени, а при дальнейшем увеличении концентрации ТМФ скорость начинает снижаться. Полученные данные расчетов показывают, что воздействие фосфорсодержащих соединений на водородные и метановые пламена различно. Более того, практически одинаковые кинетические модели при моделировании также предсказывают различное поведение скоростей пламени. Для того, чтобы разобраться в этом вопросе, были выявлены реакции с участием фосфорсодержащими соединений, отвечающие за промотирование в водородо-кислородных пламенах и за ингибирование в метано-кислородных. Было показано, что и за ингибирование, и за промотирование ответственна одна и та же группа реакций (приведена в Таблице 1).

Таблица 1.

$OH+PO_2+M=HOPO_2+M$	$H+HOPO=H_2+PO_2$
$H+HOPO_2=H_2O+PO_2$	$O+HOPO=OH+PO_2$
$H+PO_2+M=HOPO+M$	$O+HOPO+M=HOPO_2+M$
$OH+HOPO=H_2O+PO_2$	$O+HOPO_2=O_2+HOPO$

Из этого следует, что рекомбинация радикалов H и OH, катализируемая соединениями фосфора, является сложным процессом и в зависимости от химического состава пламени может приводить к разным последствиям. В водородных пламенах при небольших концентрациях ФОС дополнительное выделение тепла в реакциях каталитической рекомбинации доминирует над эффектом, вызываемым обрывом радикальных цепей, что в итоге приводит к промотированию горения. При увеличении концентрации фосфора в пламени эффект, вызываемый обрывом радикальных цепей при взаимодействии H и OH с соединениями фосфора, начинает доминировать над эффектом,

связанным с дополнительным тепловыделением, что приводит к уменьшению скорости распространения фронта пламени, т.е. к ингибированию. Сложная зависимость скорости распространения пламени от скорости обрыва цепей и скорости тепловыделения может дать объяснению вышеуказанному эффекту. Этот вопрос требует дальнейших исследований в будущем. При рассмотрении влияния различных концентраций ТМФ на химическую структуру стабилизированного плоского водородо-кислородного пламени (см. рис. 5) можно отметить, что при увеличении концентрации ТМФ от 0,2 до 0,4 % вблизи поверхности горелки, где концентрация радикалов мала, визуально наблюдается увеличение ширины темной зоны. Это проявляется также в появлении "полочек", т.е. уменьшении градиентов на профилях концентрации кислорода и воды вблизи поверхности горелки. При этом в высокотемпературной зоне пламени, где концентрация радикалов намного выше, происходит увеличение градиентов концентраций компонентов по сравнению с пламенем с добавкой ТМФ 0,2 %. Таким образом, влияние каталитической рекомбинации радикалов Н и ОН может быть различным в зависимости не только от состава пламени, но и меняться в различных зонах горения одного и того же пламени.

Как показали данные, приведенные выше, добавка ТМФ ингибирует метано-кислородные пламена, промотирование пламени метана фосфорсодержащими соединениями не происходит. Для объяснения этого был определен вклад реакций в выделение тепла по зоне горения в механизме метано-кислородного пламени. Для этого были рассчитаны коэффициенты чувствительности реакций по температуре в зависимости от расстояния до поверхности горелки. Расчет проводился для метано-кислородного пламени состава $\text{CH}_4 - 7,8\%$; $\text{O}_2 - 22,2\%$; $\text{Ar} - 70\%$, стабилизированного на плоской горелке при давлении 76 торр и начальной температуре 370К (см. Рис. 7,8). На Рис. 11 видно, что наиболее важными реакциями с точки зрения тепловыделения являются $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ (1), $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ (2), $\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ (3),

причем реакции (1) и (2) заметно более важные, чем реакция (3). На рис 15 также приведены коэффициенты чувствительности по температуре также для реакций $O + H_2 = OH + H$ (4) и $OH + H_2 = H_2O + H$ (5).

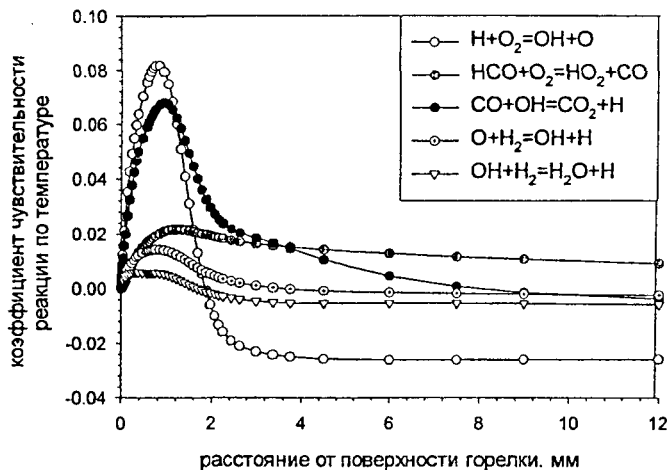


Рис. 11. Коэффициенты чувствительности реакций по температуре для метано-кислородного пламени при давлении 76 торр в зависимости от расстояния до поверхности горелки (расчет).

Из приведенных выше данных следует, что тепловыделение в метано-кислородных пламенах в основном происходит не благодаря реакциям образования воды, а в реакциях образования CO_2 и CO . Поэтому каталитическая рекомбинация, приводящая к образованию воды, не дает вклад в общее выделение тепла и, следовательно, не в состоянии оказывать промотирующее влияние на процесс горения метана. В то же время, взаимодействие фосфорсодержащих соединений с радикалами по механизму Тваровски [3] приводит к обрыву радикальных цепей и, таким образом, ингибирует пламя.

ВЫВОДЫ

1. Для проведения экспериментов по изучению химической структуры пламен с добавкой ФОС был модернизирован масс-спектрометрический комплекс с молекулярно-пучковой системой отбора пробы. Были сконструированы камера сгорания, и узел горелки, охлаждаемая система крепления зонда, система подачи жидкого ФОС в пламя. Система измерений масс-спектров, как и весь комплекс были отлажены при участии автора.
2. Изучена химическая и тепловая структура разреженных водородо-кислородных и метано-кислородных пламен без добавки и с добавкой триметилфосфата.
3. Идентифицированы промежуточные продукты деструкции ТМФ в водородо-кислородном пламени: диметилфосфат, диметилфосфит, метилфосфат, метилфосфит и ортофосфорная кислота, измерены профили концентрации данных соединений в пламени.
4. Идентифицированы конечные фосфорсодержащие продукты деструкции ТМФ в водород-кислородном и метано-кислородном пламенах (PO , PO_2 , НОРО и НОРО_2) и измерены профили мольных долей данных соединений в пламенах.
5. Измерены концентрации исходных, промежуточных и конечных (всего 16) и их профили в водородо-кислородном и метано-кислородном пламенах.
6. Изучено влияние добавки ТМФ и ее концентрации на химическую и тепловую структуру водородо-кислородного пламени.
 - а) Показано, что введение 0,2 % (по объему) добавки ТМФ в водородо-кислородное пламя увеличивается градиент температуры и повышается конечная температура пламени на 250-300⁰С. При этом уменьшается ширина зоны горения и повышается полнота сгорания: уменьшается конечная концентрация H_2 , O_2 и заметно повышается конечная концентрация H_2O . При этом концентрация атома Н снижается в 2,5 раза, концентрация О снижается примерно в 2 раза, концентрация радикала ОН возрастает на 20 %.

- б) При увеличении начальной концентрации ТМФ до 0,4-0,5 %(по объему) наблюдается дальнейшее увеличение полноты сгорания. При этом у поверхности горелки наблюдается замедление расходования O_2 и H_2 и образование H_2O , т.е. в зоне у поверхности происходит ингибирование водородо-кислородного пламени добавкой ТМФ
7. Изучено влияние добавки ТМФ на метано-кислородное пламя. Показано, что при введении добавки ТМФ увеличивается ширина зоны, что свидетельствует об ингибировании метано-кислородного пламени добавкой ТМФ.
8. На основании полученных экспериментальных данных предложено объяснение механизма сложного влияния, которое оказывает добавка ФОС на пламя, в том числе, почему процессы, происходящие как в водородо-кислородных, так и в метано-кислородных пламенах, в первом случае приводят к промотированию, а в другом - к ингибированию.
9. Экспериментально было доказано, что в основном деструкция ТМФ в пламенах происходит при взаимодействии с радикалом OH. Взаимодействие ТМФ с атомом H происходит в основном у поверхности горелки, где концентрация OH на порядок меньше.
10. На основе полученных экспериментальных данных и путем сопоставления результатов моделирования и данных эксперимента по структуре водородо-кислородных и метано-воздушных пламен был предложен механизм деструкции ТМФ в пламенах.

Основные материалы диссертации изложены в следующих избранных работах:

1. Korobeinichev, O.P., Chernov, A.A., Shvartsberg, V.M. Mass-spectrometric Investigations of a Stoichiometric $H_2/O_2/Ar$ Flame Doped with Trimethylphosphate and Tributylphosphate. In: Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Division of Fuel Chemistry. 1994, v. 39, N.1, pp. 193-197.

2. Korobeinichev, O.P., Chernov, A.A., Shvartsberg, V.M. Mass Spectrometric Investigations of the Structure of a Stoichiometric H₂/O₂/Ar Flame Doped with Trimethylphosphate. - In: *Twenty-fifth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburg, PA, Book of Abstracts, 1994, p. 160.*
3. Korobeinichev, O.P., Chernov, A.A., Shvartsberg, V.M., Ilyin, S.B. Molecular Mass-Spectrometric Study of H₂/O₂/Ar Flame Doped with Phosphorus Compounds. - In: *Proceedings of Specialists Workshop on Applications of Free-Jet Molecular Beam Mass Spectrometric Sampling. October 12-14, 1994, Estes Park, Colorado, USA. The National Renewable Energy Laboratory. pp. 92-97.*
4. Korobeinichev, O.P., Chernov, A.A., Shvartsberg, V.M. Destruction Chemistry of Trimethyl Phosphate in H₂/O₂/Ar Flame Studied by Molecular Beam Mass Spectrometry - In: *Proceedings of the 3rd Asia-Pacific Int. Symp. on Combustion. and Energy Utilization, Hong Kong, v.1, p.79, 1995.*
5. Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Chernov A.A., Mokrushin V.V Hydrogen-oxygen Flame Doped with Trimethyl Phosphate, Its Structure and Trimethyl Phosphate Destruction Chemistry.- In: *Twenty-sixth Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, PA: The Combustion Institute. 1996. P. 1035-1042.*
6. Korobeinichev O.P., Shvartsberg V.M., Chernov A.A., Ilyin, S.B., Mokrushin V.V. Structure of H₂/O₂/Ar Flame Doped with DMMP and TMP Stud'ied by Molecular Beam Mass Spectrometry. TMP and DMMP Destruction Chemistry in Flames. - In: *4th International Conference on Chemical Kinetics. Gaithersburg, Maryland, USA, July, 1997, abstracts of papers pp. 57-58.*
7. Коробейничев, О.П., Шварцберг В.М., Ильин, С.Б. Химия деструкции фосфорорганических соединений в водородо-кислородных пламенах. - *Физика горения и взрыва, 1997, том 33, № 3, сс. 32-48.*

8. Коробейничев, О.П., Шварцберг, В.М., Ильин, С.Б., Чернов, А.А., Большова, Т.А. Изучение структуры ламинарного пламени предварительно перемешанной смеси $H_2/O_2/Ar$ при низком давлении. - Физика Горения и Взрыва, 1999, том 35, № 3, сс. 29-34.
9. Korobeinichev, O.P., Ilyin, S.B., Shvartsberg, V.M., and Chernov, A.A. The Destruction Chemistry of Organophosphorus Compounds in Flames - I: Quantitative Determination of Final Phosphorus-containing Species in Hydrogen-Oxygen Flames. - Combust. Flame, 1999, v. 118, pp. 718-726.
10. Korobeinichev, O.P., Shvartsberg, V.M., and Chernov, A.A. The Destruction Chemistry of Organophosphorus Compounds in Flames - II: Structure of a Hydrogen-Oxygen Flame Doped with Trimethyl Phosphate. - Combust. Flame, 1999, v. 118, pp. 727-732.
11. Korobeinichev, O.P., Bolshova, T.A., Shvartsberg, V.M., Chernov, A.A., Mokrushin, V.V. Inhibition Effect of TMP on $CH_4/O_2/Ar$ and $H_2/O_2/Ar$ Flames. - In: Proceedings, Halon Options Technical Working Conference, 1999, pp. 488-498.
12. Korobeinichev, O.P., Ilyin, S.B., Bolshova, T.A., Shvartsberg, V.M., Chernov, A.A. The Destruction Chemistry of Organophosphorus Compounds in Flames - III: The Destruction of DMMP and TMP in a Flame of Hydrogen and Oxygen. - Combustion and Flame 121: 593-609 (2000)

Цитируемая литература.

1. Amosov K.A., Kuibida L.V., Korobeinichev, O.P., Bolshova T.A. Automated Mass Spectrometric Complex with Molecular Beam System for Investigating of Flame Structure. - In: Flame Structure. (Ed. Korobeinichev O.P.) Novosibirsk, 1991, vol.1, pp.93-99.
2. Ильин С.Б. Изучение химии деструкции диметилметилфосфоната в водородо-кислородных пламенах методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Новосибирск, 1998 г.