

УДК 544.47

СКЕЛЕТНЫЙ МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ И ГАШЕНИЯ МЕТАНОВОЗДУШНОГО ПЛАМЕНИ ДОБАВКАМИ ТРИМЕТИЛФОСФАТА

О. П. Коробейничев, Т. А. Большова, А. Г. Шмаков, В. М. Шварцберг

Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
korobein@kinetics.nsc.ru

Разработан скелетный механизм ингибирования и гашения метановоздушных пламен добавкой триметилфосфата. В него входят механизм окисления метана, состоящий из 19 элементарных стадий с участием 15 компонентов (включая N_2), и 4 элементарные реакции с участием 3 фосфорсодержащих соединений (PO_2 , $HOPO$, $HOPO_2$). Разработанный скелетный механизм удовлетворительно предсказывает скорость распространения пламен с добавкой ингибитора в диапазоне коэффициента избытка горючего $0.7 \div 1.4$ и может применяться при моделировании гашения пожаров.

Ключевые слова: горение метана, ингибирование, гашение пожара, триметилфосфат, скелетный механизм.

Горение твердых, жидких и газообразных веществ является источником пожаров, среди которых особое место занимают лесные. Пожары являются глобальной проблемой, так как наносят большой материальный и экологический ущерб. Разработка физических и математических моделей их возникновения, распространения и гашения, которые обладали бы предсказательной способностью, имеет важное научное и практическое значение.

В настоящее время бурно развиваются вычислительные методы в гидродинамике (CFD), которые позволяют исследовать трехмерную динамику процессов, происходящих при распространении и гашении пожаров, в том числе при использовании различных ингибиторов и пламегасителей. Соответствующие модели включают в себя уравнения движения среды, а также химические и фазовые превращения веществ, без учета которых невозможно успешное применение данных моделей. В работе [1] на основе анализа статистики по 16 детальным и скелетным механизмам горения углеводородов C_1 – C_8 показано, что такие механизмы должны включать от десятков до сотен соединений и состоять из сотен и тысяч реакций. При этом переход к дизельным и авиационным топливам, несомненно, приведет к еще большему усложнению механизмов. Применение таких громоздких схем реакций не всегда оправданно, а часто практически невозможно,

поскольку требует больших затрат времени на проведение численных расчетов. Поэтому для увеличения производительности вычислений с сохранением приемлемой точности используют скелетные и редуцированные механизмы химических реакций.

В настоящее время разработано довольно много скелетных и глобальных механизмов горения некоторых топлив. В первую очередь необходимо отметить работы [2, 3], в которых разработаны скелетные и глобальные механизмы окисления водорода [2] и метана [3]. В работе [4] предложен четырехстадийный механизм горения водорода, а в [5] — четырехстадийный механизм горения синтез-газа. Работы [6–11] посвящены созданию сокращенных механизмов самовоспламенения и горения смесей n -гептана с воздухом, изооктана и его смесей с n -гептаном и n -пентаном. В работах [12, 13] на основе экспериментальных данных по составу продуктов пиролиза лесных горючих материалов, кинетики их окисления в реакторе идеального перемешивания, а также структуры их пламени разработан и протестирован ряд скелетных, редуцированных и глобальных механизмов горения продуктов газификации лесных горючих материалов, которые в дальнейшем будут полезны при моделировании лесных пожаров. Сокращенные механизмы ингибирования и гашения метановоздушного пламени химически активными соединениями в литературе практически отсутствуют.

Если сокращенные механизмы горения водорода и многих углеводородов к настоящее-

Скелетный механизм ингибирования пламен метана добавками ТМФ

№ п/п	Реакции	A^*	b	E^{**}
1	$H + O_2 = O + OH$	$6.73 \cdot 10^{15}$	-0.5	16 670
2	$O + H_2 = H + OH$	$5.06 \cdot 10^4$	2.7	6 290
3	$H_2 + OH = H_2O + H$	$1.17 \cdot 10^8$	1.5	3 457.4
4	$OH + OH = O + H_2O$	$3.35 \cdot 10^4$	2.4	-1 927
5	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	$1.80 \cdot 10^{23}$	-2.0	0
6	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$5.00 \cdot 10^{17}$	-0.8	0
7	$HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$	$4.48 \cdot 10^{13}$	0	1 068
8	$HO_2 + H \rightarrow OH + OH$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	295
9	$CO + OH = CO_2 + H$	$1.80 \cdot 10^5$	1.9	-1 160
10	$HCO + M \rightarrow H + CO + M$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	15 540
11	$HCO + H \rightarrow CO + H_2$	$1.11 \cdot 10^{14}$	0	0
12	$H + CH_3 + M \rightarrow CH_4 + M$	$2.00 \cdot 10^{24}$	-3.0	0
13	$H + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2$	$6.60 \cdot 10^8$	1.6	10 840
14	$O + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$	$1.02 \cdot 10^9$	1.5	8 600
15	$OH + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2O$	$1.00 \cdot 10^8$	1.6	3 120
16	$CH_3 + HCO \rightarrow CH_4 + CO$	$2.65 \cdot 10^{13}$	0	0
17	$O + CH_3 \rightarrow H + CH_2O$	$5.06 \cdot 10^{13}$	0	0
18	$O + CH_3 \rightarrow H + H_2 + CO$	$3.37 \cdot 10^{13}$	0	0
19	$H + CH_2O \rightarrow HCO + H_2$	$5.74 \cdot 10^7$	1.9	2 742
20	$PO_2 + OH + M \rightarrow HOPO_2 + M$	$1.60 \cdot 10^{24}$	-2.3	285
21	$HOPO + OH \rightarrow PO_2 + H_2O$	$3.72 \cdot 10^{13}$	-0.2	3 200
22	$HOPO_2 + H \rightarrow PO_2 + H_2O$	$5.16 \cdot 10^{19}$	-1.8	10 726
23	$PO_2 + H + M \rightarrow HOPO + M$	$9.00 \cdot 10^{25}$	-2.0	645

Примечание. Константы скорости выражены в виде $k = AT^b \exp[-E/(RT)]$. *Размерность моль, см³, с.

**Размерность кал/моль.

му времени созданы, то о сокращенных механизмах ингибирования и гашения этих пламен такого сказать нельзя. В работах [14–24] были всесторонне исследованы характеристики пламен водорода, метана и пропана с добавками фосфорорганических соединений (ФОС), такие как структура ламинарного перемешанного и диффузионного пламен, скорость и пределы распространения пламени, и на основании полученных результатов разработаны и проверены детальные механизмы ингибирования и гашения этих пламен.

Цель данной работы — на основе детального механизма ингибирования пламен метана

и пропана добавками ФОС [16–24] разработать скелетный механизм ингибирования и гашения метановоздушного пламени добавками триметилфосфата и обосновать его применение в моделях тушения пожаров химически активными пламегасителями.

Методом численного моделирования исследовались метановоздушные пламена различного стехиометрического состава при начальной температуре горючей смеси 308 К и атмосферном давлении. Для описания горения метановоздушных смесей с добавкой ФОС нами на основе результатов исследований [16–24] предложен скелетный механизм, состоящий

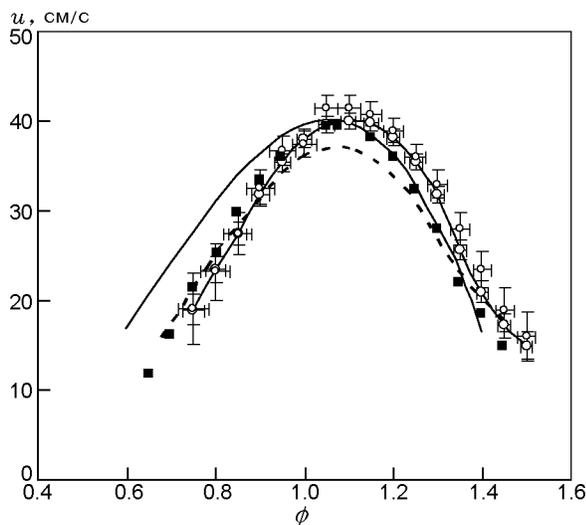


Рис. 1. Скорость распространения пламени смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ при атмосферном давлении и начальной температуре $T_0 = 308 \text{ K}$ в зависимости от коэффициента избытка горючего: эксперимент: кружки — данные [23], квадраты — [27, 28], расчет: сплошные линии — по скелетному механизму, штриховая — по полному механизму [22]

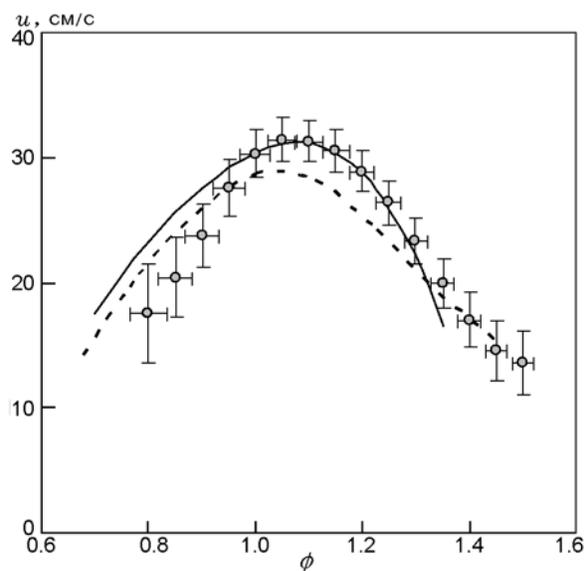


Рис. 2. Скорость распространения пламени смеси $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ с добавкой фосфорсодержащего компонента в зависимости от коэффициента избытка горючего ($p = 1 \text{ бар}$, $T_0 = 308 \text{ K}$): добавка 0.06 % (по объему) ТМФ: точки — эксперимент [23], штриховая линия — расчет по полному механизму [22]; добавка 0.06 % (по объему) PO_2 : сплошные линии — расчет по скелетному механизму

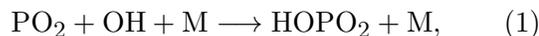
из 23 реакций для 18 компонентов пламени (три из них — фосфорсодержащие соединения PO_2 , НОРО , НОРО_2). Механизм включает в себя 5 обратимых и 18 необратимых реакций, представленных в таблице. Скорость свободного распространения пламени рассчитана с помощью программы PREMIX [25] из программного пакета CHEMKIN II [26]. Проведено сравнение результатов расчета скорости пламени по разработанному скелетному механизму с результатами моделирования по полному механизму [22], который описывает горение метано- и пропановоздушных пламен с добавками ФОС. Данный механизм содержит 682 реакции с участием 121 соединения.

На рис. 1 представлены скорости распространения пламени смеси $\text{CH}_4/\text{воздух}$ без добавки в зависимости от коэффициента избытка горючего ϕ , рассчитанные по полному [22] и скелетному механизмам. На рисунке приведены также экспериментальные данные [23, 27, 28], полученные методом баланса потока тепла в горелку. Видно, что в диапазоне $0.85 < \phi < 1.35$ результаты расчета по приведенным моделям удовлетворительно согласуются как между собой, так и с экспериментальными данными. Расхождение составляет около 10 % в об-

ласти стехиометрических и богатых пламен. В области бедных пламен результаты моделирования по скелетному механизму сильнее отличаются от данных экспериментов: при $\phi = 0.8$ расхождение составляет $\approx 20 \%$, а при $\phi = 0.7$ — около 50 %.

На рис. 2 приведены результаты расчета по полному механизму [22] скорости распространения метановоздушного пламени с добавкой триметилфосфата (ТМФ) 0.06 % (по объему) в зависимости от коэффициента избытка горючего, а также экспериментальные данные [23]. Наблюдается удовлетворительное согласие между экспериментом и расчетом по детальной модели.

Из расчета коэффициентов чувствительности скорости распространения пламени к константам скоростей основных реакций с участием ФОС следует, что максимальной чувствительностью обладают реакции





Анализ результатов этих расчетов показал, что основными ингибиторами горения в метановоздушных пламенах являются не ТМФ, а фосфорсодержащие продукты его превращения. Распад ТМФ до PO_2 происходит быстро и на скорость распространения пламени не влияет. Поэтому для описания ингибирующего влияния добавки на скорость в скелетный механизм были включены реакции (1)–(4). В дальнейших расчетах по скелетному механизму вместо ТМФ мы использовали добавку PO_2 с начальной концентрацией, равной начальной концентрации ТМФ.

Сформированный нами скелетный механизм ингибирования метановоздушного пламени добавками ТМФ включает в себя механизм окисления метана, состоящий из 19 элементарных стадий с участием 15 компонентов, и 4 элементарные реакции с участием 3 фосфорсодержащих веществ — PO_2 , HOPO , HOPO_2 . Таким образом, результирующий механизм содержит 23 элементарные стадии: 5 обратимых и 18 необратимых реакций. Результаты расчета скорости распространения метановоздушного пламени с добавкой PO_2 по этому скелетному механизму представлены на рис. 2.

Как видно из сравнения кривых на рис. 2, разработанный скелетный механизм предсказывает более завышенные значения скоростей пламен с добавками, чем детальный механизм [22]. Максимальное расхождение наблюдается для самого бедного пламени — 24 %. В других пламенах расхождение существенно меньше. В диапазоне коэффициентов избытка горючего $\phi = 1 \div 1.3$ скорости распространения пламени, рассчитанные по скелетному механизму, гораздо точнее совпадают с данными экспериментов [23], чем скорости, предсказанные при использовании полного механизма. В целом предложенный скелетный механизм удовлетворительно предсказывает скорость распространения пламен с добавкой ингибитора в диапазоне $\phi = 0.7 \div 1.4$ и рекомендуется к применению при моделировании гашения пожаров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Law C. K. Combustion at a crossroads: Status and prospects // Proc. Combust. Inst. — 2007. — V. 31. — P. 1–29.
2. Mauss F., Peters N., Rogg B., Williams F. A. Reduced reaction mechanisms for premixed hydrogen flames // Reduced Kinetics Mechanisms for Applications in Combustion Systems / N. Peters, B. Rogg (Eds). — New York: Springer-Verlag, 1993. — P. 29–43. — (Lecture Notes in Physics).
3. Mauss F., Peters N. Reduced reaction mechanisms for premixed methane-air flames // Reduced Kinetics Mechanisms for Applications in Combustion Systems / N. Peters, B. Rogg (Eds). — New York: Springer-Verlag, 1993. — P. 58–75. — (Lecture Notes in Physics).
4. Boivin P., Jimenez C., Sanchez A. L., Williams F. A. An explicit reduced mechanism for H_2 — air combustion // Proc. Combust. Inst. — 2011. — V. 33. — P. 517–523.
5. Boivin P., Jiménez C., Sánchez A. L., Williams F. A. A four-step reduced mechanism for syngas combustion // Combust. Flame. — 2011. — V. 158. — P. 1059–1063.
6. Maroteaux F., Noel L. Development of a reduced *n*-heptane oxidation mechanism for HCCI combustion modeling // Combust. Flame. — 2006. — V. 146. — P. 246–267.
7. Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J., Westbrook C. K. A comprehensive modeling. Study of *n*-heptane oxidation // Combust. Flame. — 1998. — V. 114. — P. 149–177.
8. Ra Y., Reitz R. D. A reduced chemical kinetic model for IC engine combustion simulations with primary reference fuels // Combust. Flame. — 2008. — V. 155. — P. 713–738.
9. Harstad K., Bellan J. A model of reduced oxidation kinetics using constituents and species: Iso-octane and its mixtures with *n*-pentane, isohexane and *n*-heptane // Combust. Flame. — 2010. — V. 157, N 11. — P. 2184–2197.
10. Tanaka S., Ayala F., Keck J. C. A reduced chemical kinetic model for HCCI combustion of primary reference fuels in a rapid compression machine // Combust. Flame. — 2003. — V. 133. — P. 467–481.
11. Tsurushima T. A new skeletal PRF kinetic model for HCCI combustion // Proc. Combust. Inst. — 2009. — V. 32. — P. 2835–2841.
12. Santoni T. P.-A., Simeoni A., Garo J.-P., Vantelon J.-P. Skeletal and global mechanisms for the combustion of gases released by crushed forest fuels // Combust. Flame. — 2009. — V. 156. — P. 1565–1575.
13. Leroy V., Leoni E., Santoni P. A. Reduced mechanism for the combustion of evolved gases in forest fires // Combust. Flame. — 2008. — V. 154. — P. 410–433.
14. Коробейничев О. П., Большова Т. А. Эффект увеличения скорости разреженного водородокислородного пламени добавками триметилфосфата в рамках теории цепного распространения пламени Зельдовича // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 1. — С. 15–21.

15. Зельдович Я. Б. Цепные реакции в горячих пламенах — приближенная теория скорости пламени // Кинетика и катализ. — 1961. — Т. 11, № 3. — С. 305–318.
16. 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. — 2005. — V. 30. — P. 2353–2360.
17. Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Knyazkov D. A., Rybitskaya I. V. Inhibition of atmospheric lean and rich CH₄/O₂/Ar flames by phosphorus-containing compound // Proc. Combust. Inst. — 2007. — V. 31(2). — P. 2741–2748.
18. Jayaweera T. M., Melius C. F., Pitz W. J., Westbrook C. K., Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Curran H. Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios // Combust. Flame. — 2005. — V. 140, N 1-2. — P. 103–115.
19. Korobeinichev O. P., Rybitskaya I. V., Shmakov A. G., Chernov A. A., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M. Inhibition of atmospheric-pressure H₂/O₂/N₂ flames by trimethylphosphate over range of equivalence ratio // Proc. Combust. Inst. — 2009. — V. 32. — P. 2591–2597.
20. Коробейничев О. П., Рыбицкая И. В., Шмаков А. Г., Чернов А. А., Большова Т. А., Шварцберг В. М. Особенности механизма ингибирования водородокислородных пламен различного состава триметилфосфатом // Кинетика и катализ. — 2010. — Т. 51, № 2. — С. 168–175.
21. Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Bolshova T. A., Korobeinichev O. P. Mechanism for inhibition of atmospheric-pressure syngas/air flames by trimethylphosphate // Energy Fuels. — 2012. — V. 26, N 9. — P. 5528–5536.
22. Organophosphorus Compounds Effect on Flame Speeds over a Range of Equivalence Ratios 2004. — https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion-organophosphorus_over_range.
23. Рыбицкая И. В., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П. Определение скорости распространения углеводородовоздушных пламен с добавками фосфорорганических соединений при атмосферном давлении // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 3. — С. 9–14.
24. Князьков Д. А., Шварцберг В. М., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П. Влияние фосфорорганических ингибиторов на структуру атмосферных бедных и богатых метанокислородных пламен // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 23–31.
25. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A. PREMIX // Sandia National Laboratories Rept, 1994. — SAND85-8240.
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 National Laboratories Rept, 1994. — SAND89-8009B.
27. Bosschaart K. J., de Goey L. P. H. The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method // Combust. Flame. — 2004. — V. 136. — P. 261–269.
28. Dyakov I. V., Konnov A. A., De Ruycck J., Bosschaart K. J., Brock E. C. M., de Goey L. P. H. Measurement of adiabatic burning velocity in methane-oxygen-nitrogen mixtures // Combust. Sci. Technol. — 2001. — V. 172. — P. 79–94.

Поступила в редакцию 14/II 2013 г.