

УДК 544.47

СКЕЛЕТНЫЙ МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ И ГАШЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПЛАМЕНИ ДОБАВКАМИ ТРИМЕТИЛФОСФАТА

О. П. Коробейничев¹, В. М. Шварцберг¹, А. Г. Шмаков^{1,2}

¹Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
vshvarts@kinetics.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Разработан скелетный механизм ингибирования и гашения пламен $H_2/O_2/N_2$ добавкой триметилфосфата, включающий в себя механизм окисления водорода Мауса (13 элементарных стадий с участием 7 компонентов) и две элементарные реакции с участием триметилфосфата и продукта его превращения. Данный скелетный механизм удовлетворительно предсказывает скорость распространения пламен с добавкой ингибитора в исследуемом диапазоне коэффициента избытка горючего и может быть применен при моделировании гашения пожаров.

Ключевые слова: скелетный механизм, ингибирование, гашение пожара, триметилфосфат, скорость распространения пламени.

Горение твердых, жидких и газообразных веществ служит источником пожаров. Глобальной проблемой являются лесные пожары, наносящие серьезный ущерб человечеству. Разработка физической и математической модели их возникновения, распространения и гашения, которая обладала бы предсказательной способностью, имеет важное научное и практическое значение.

В настоящее время бурно развиваются методы численного газодинамического моделирования, позволяющие исследовать трехмерную динамику процессов, происходящих при распространении и гашении пожаров, в том числе при использовании различных ингибиторов и пламегасителей. Модели для таких расчетов включают в себя уравнения движения среды, а также уравнения, учитывающие химические и фазовые превращения веществ. Без последних невозможно успешное применение данных моделей. Как показал выполненный в работе [1] анализ статистики по 16 детальным и скелетным механизмам горения углеводородов C1–C8, кинетические модели химических реакций могут состоять из сотен и тысяч элементарных реакций с участием десятков и сотен соединений. При этом переход к дизельным и авиационным топливам, несомненно, еще больше усложнит механизмы. Следует отметить, что применение таких схем реакций не всегда оправданно, а зачастую и невозможно практи-

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

В настоящее время разработано довольно много скелетных и сокращенных механизмов горения ряда топлив. Упомянем лишь некоторые из них. В первую очередь, это скелетные и сокращенные механизмы окисления водорода и метана, представленные в работах [2, 3]. В [4] предложен четырехстадийный механизм горения водорода, а в [5] на его основе создан четырехстадийный механизм горения синтез-газа.

Если в настоящее время сокращенные механизмы горения водорода и многих углеводородов уже имеются, то о сокращенных механизмах ингибирования и гашения их пламен этого сказать нельзя. В работах [6–11] на основе всестороннего исследования характеристик пламен водорода, метана и пропана с добавками фосфорорганических соединений (ФОС), таких как структура ламинарного перемешанного и диффузионного пламени, скорость и пределы его распространения, были разработаны детальные механизмы ингибирования пламен добавками ФОС.

Цель данной работы состоит в том, чтобы на основе ранее разработанного детального механизма ингибирования пламени водорода добавками ФОС [8, 12] предложить скелетный механизм ингибирования и гашения пла-

мени $\text{H}_2/\text{воздух}$ добавками триметилфосфата (ТМФ) с минимальным числом стадий. Такой механизм должен с удовлетворительной точностью предсказывать скорость распространения пламени и быть пригоден для дальнейшего применения в моделях гашения пожаров с использованием фосфорорганических ингибиторов и пламегасителей.

Исследовали пламена $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ различного стехиометрического состава при атмосферном давлении со степенью разбавления $D = [\text{O}_2]/([\text{O}_2] + [\text{N}_2]) = 0.1$ и начальной температурой 298 К. Скорость свободного распространения рассчитывали с помощью программы PREMIX [13] из программного пакета CHEMKIN II [14].

На рис. 1 приведены скорости распространения пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ в зависимости от коэффициента избытка горючего ϕ . Моделирование проведено по детальному механизму [12] (использованы только реакции окисления водорода), а также по скелетному механизму [2]. Результаты расчета скоростей пламен с применением скелетного механизма [2] (табл. 1) в целом удовлетворительно согласуются с данными расчета по полному детальному механизму окисления водорода. Максимальное расхождение $\approx 34\%$ наблюдается для стехиометрического пламени. При $\phi > 1$ расхождение не превышало 8 %.

Особенности механизма ингибирования пламен водорода добавками ТМФ изучались

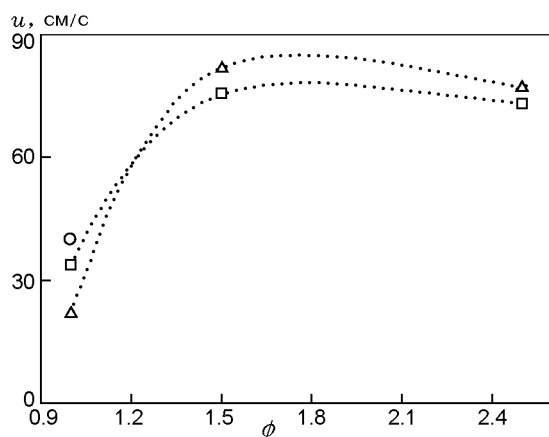
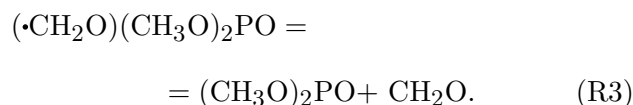
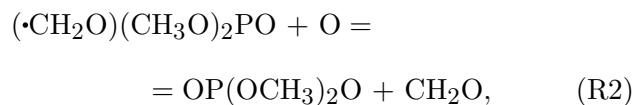
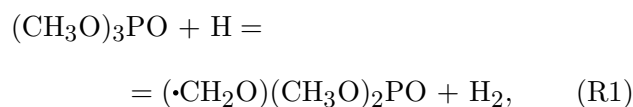


Рис. 1. Скорость распространения пламен $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ при атмосферном давлении и начальной температуре 298 К в зависимости от коэффициента избытка горючего:

□ — расчет по механизму [12], Δ — расчет по механизму [2], \circ — результат измерения [9]

нами ранее в работах [9, 10]. Сопоставление результатов эксперимента и моделирования показало, что механизм [12], разработанный для ингибирования углеводородных пламен, неверно предсказывает скорость распространения пламен водорода при атмосферном давлении. Из расчета коэффициентов чувствительности скорости распространения пламени к константам скоростей основных реакций с участием фосфорсодержащих продуктов горения ТМФ следует, что максимальной чувствительностью обладают реакции с участием ТМФ и фосфорорганического продукта его взаимодействия с атомом водорода:



Полученный результат весьма необычен, так как в ингибировании углеводородных пламен ключевую роль играют реакции с участием оксидов фосфора и фосфорных кислот [8]. Для получения согласия между результатами эксперимента и моделирования предложено произвольно изменять константы скоростей реакций (R1)–(R3). В частности, в (R1) предэкспоненциальный множитель был увеличен в два раза (с $2.2 \cdot 10^9$ до $4.4 \cdot 10^9$). Фактически, необходимо рассчитать константы скоростей ключевых реакций с участием ФОС современными квантово-химическими методами. Поэтому реакцию (R1) в предлагаемом скелетном механизме следует рассматривать скорее как некую эффективную реакцию рекомбинации атомов водорода. Следовательно, ее константу скорости допустимо варьировать, добиваясь совпадения с экспериментальными результатами и данными численного моделирования по детальному механизму.

На основе полученных ранее результатов мы разработали двухступенчатую схему реакций ингибирования водородных пламен добавкой ТМФ. В качестве ключевой взята реакция (R1) с максимальным коэффициентом чувствительности по скорости распространения. Для

Таблица 1
Скелетный механизм горения водорода [2]

Номер реакции	Реакция	A	b	E, кал/моль
1	$H + O_2 \rightarrow O + OH$	$2.00 \cdot 10^{14}$	0	16 818.0
2	$O + OH \rightarrow H + O_2$	$1.57 \cdot 10^{13}$	0	842.0
3	$H_2 + O \rightarrow H + OH$	$2.06 \cdot 10^4$	2.7	6 292.0
4	$H + OH \rightarrow H_2 + O$	$2.22 \cdot 10^4$	2.7	4 376.0
5	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$1.00 \cdot 10^8$	1.6	3 301.0
6	$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$	$4.31 \cdot 10^8$	1.6	18 292.0
7	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$1.50 \cdot 10^9$	1.1	100.0
8	$H_2O + O \rightarrow OH + OH$	$1.47 \cdot 10^{10}$	1.1	17 007.0
9	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$2.30 \cdot 10^{18}$	-0.8	0
10	$HO_2 + M \rightarrow H + O_2 + M$	$3.11 \cdot 10^{18}$	-0.8	46 744.0
11	$HO_2 + H \rightarrow OH + OH$	$1.50 \cdot 10^{14}$	0	1 005.0
12	$HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$	$2.50 \cdot 10^{13}$	0	694.0
13	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	0

Примечание. Константа скорости определяется по формуле $k = AT^b \exp(-E/RT)$. Размерность A — моль, см, с.

Таблица 2
Реакции (R1) и (R4) и их константы скорости

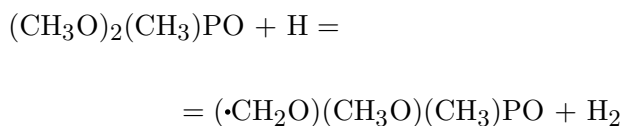
Реакция	A	b	E, кал/моль	A'
$(CH_3O)_3PO + H \rightarrow (\bullet CH_2O)(CH_3O)_2PO + H_2$	$2.05 \cdot 10^8$	1.5	7140.0	$4.4 \cdot 10^9$
$(\bullet CH_2O)(CH_3O)_2PO + H \rightarrow (CH_3O)_3PO$	$1.50 \cdot 10^{14}$	0	0	$1.50 \cdot 10^{14}$

Примечание. Константа скорости определяется по формуле $k = AT^b \exp(-E/RT)$. Размерность A — моль, см, с. A' — значение предэкспоненциального множителя по данным [9, 10].

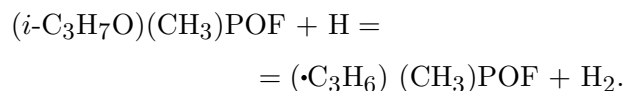
того чтобы реакции образовали каталитический цикл рекомбинации атомов водорода, использовалась реакция [12]



Следует отметить, что впервые константа скорости (R1) была оценена в работе [12], так как в первый механизм деструкции ТМФ в пламенах [15] реакция (R1) не входила. Однако константа скорости аналогичной реакции диметилметилфосфоната с атомом водорода



была оценена достаточно приблизительно в работе [16] ($k = 1 \cdot 10^{12} \exp(-4000/RT)$). Позднее была вычислена [17] константа скорости реакции взаимодействия атома водорода с заринном (изопропиловый эфир фторангибрида метилфосфоновой кислоты):



При этом в механизм деструкции зарина в пламенах вошли две одинаковые реакции с отличающимися значениями предэкспонента и энергии активации: $2.40 \cdot 10^8 T^{1.5} \exp(-4280/RT)$ и $1.40 \cdot 10^9 T^{1.5} \exp(-7400/RT)$. Значения констант скоростей этих реакций мало отличаются от константы скорости реакции (R1) [12].

Следовательно, последнюю допустимо применять для аналогичных реакций родственных соединений.

Результаты численных расчетов показали, что механизм [2] с включенными в него реакциями (R1) и (R4) не согласуется ни с данными моделирования по детальному механизму [8, 12], ни с результатами эксперимента [9]. Поэтому для получения удовлетворительного согласия с данными моделирования по детальному механизму предэкспонент константы скорости реакции (R1) принят равным $2.05 \cdot 10^8$. В табл. 2 приведены константы скоростей реакций (R1) и (R4), рекомендованные в [9, 10] и подобранные в данной работе.

На рис. 2 приведена зависимость скорости распространения пламени $H_2/O_2/N_2/ТМФ$ (0.04 % по объему) от коэффициента избытка горючего: расчет по детальному механизму [9, 10, 12], по скелетному механизму с указанным выше значением константы скорости реакции (R1) и результат эксперимента [9]. Видно, что скелетный механизм ингибирования водородных пламен, предложенный в данной работе, удовлетворительно предсказывает скорость их распространения при добавке ТМФ. Следовательно, его можно применять в численных расчетах газодинамики гашения пожаров.

В условиях дефицита экспериментальных данных полезно оценить применимость меха-

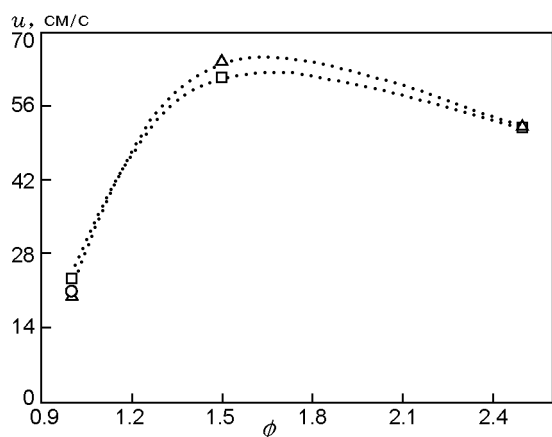


Рис. 2. Скорость распространения пламени $H_2/O_2/N_2/ТМФ$ (0.04 % по объему) в зависимости от коэффициента избытка горючего:

□ — расчет по детальному механизму [12] с константами реакций из [9, 10], Δ — расчет по скелетному механизму (табл. 1 и 2), \circ — данные эксперимента [9]

низма по предсказанию скорости распространения пламени при больших концентрациях ТМФ вблизи предела гашения, так как скелетный механизм создан именно для моделирования гашения пожаров. На рис. 3 приведены скорости распространения пламен $H_2/O_2/N_2$ при избытке горючего $\phi = 1, 1.5$ и 2.5 в зависимости от концентрации ТМФ. Расчеты выполнены с по-

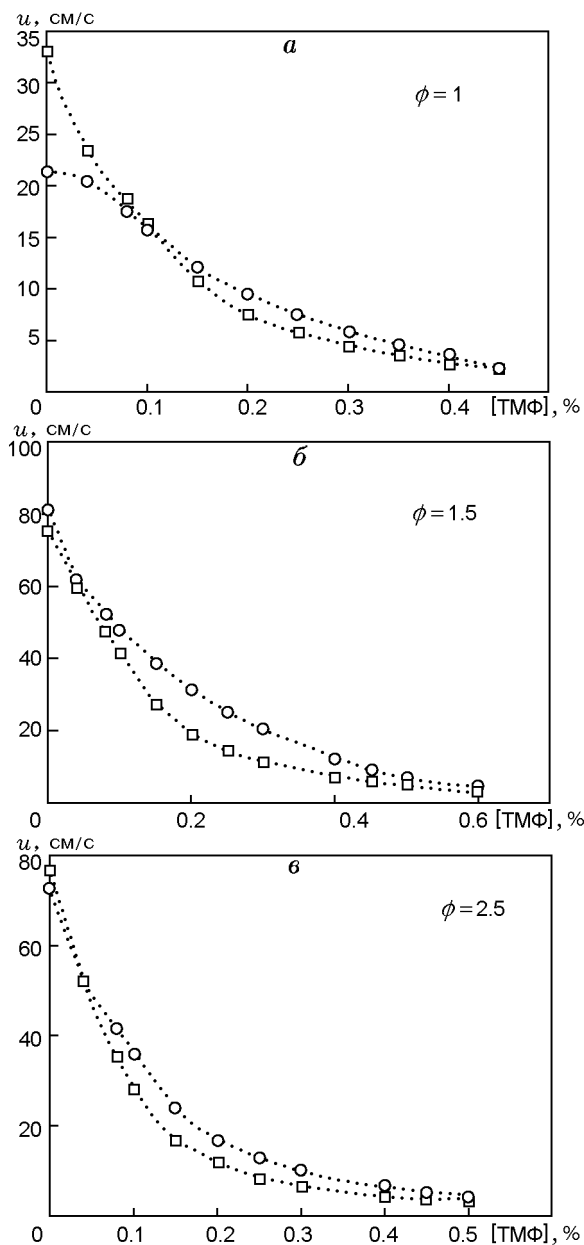


Рис. 3. Скорость распространения пламен $H_2/O_2/N_2$ различного состава в зависимости от объемной концентрации добавки ТМФ:

\circ — расчет по скелетному механизму, \square — расчет по детальному механизму [12]

Таблица 3
Минимальные по объему
гасящие концентрации ТМФ (МГК ТМФ)
для пламен $H_2/O_2/N_2$ различного состава,
рассчитанные по разным механизмам

ϕ	МГК ТМФ, %	
	механизм [12]	скелетный механизм
1	0.27	0.33
1.5	0.48	0.57
2.5	0.36	0.45

мощью скелетного и детального механизмов. Сравнение результатов показывает, что при низкой объемной концентрации ТМФ (≤ 0.1 %) расхождение между рассчитанными скоростями не превышает 15 %. Исключением является стехиометрическое пламя, для которого скелетный механизм неточно предсказывает скорость пламени без добавки. С ростом концентрации добавки расхождение увеличивается до $80 \div 75$ % при концентрации ТМФ $0.3 \div 0.4$ % (пламя с $\phi = 1.5$, для других пламен расхождения несколько меньше). При дальнейшем увеличении концентрации ТМФ расхождение снижается до $25 \div 35$ %.

Мы предполагаем, что увеличение расхождения между значениями скорости распространения пламени, рассчитанными по разным механизмам, объясняется следующим. В скелетном механизме добавка ТМФ катализирует только рекомбинацию активных центров. В детальном механизме, помимо процессов рекомбинации, рассматривается также окисление углеродной и водородной частей молекул ТМФ. Поэтому с ростом концентрации ТМФ значительно увеличивается коэффициент избытка горючего исходной смеси. Если сделать поправку на рост этого коэффициента, снизив концентрацию водорода в горючей смеси на соответствующую величину, то, по-видимому, скорости, рассчитанные по обоим механизмам, будут отличаться не так сильно.

Если считать пределом гашения (пределом распространения пламени) достижение скоростью пламени значения менее 5 см/с (как это сделано в работе [18]), то, как видно на рис. 3, скелетный и детальный механизмы предсказывают достаточно близкие гасящие концентрации ТМФ. В табл. 3 приведены минимальные гасящие концентрации ТМФ для пламен с $\phi = 1, 1.5$ и 2.5 , рассчитанные с применением

детального [12] и скелетного механизмов. Видно, что скелетный механизм завышает предсказываемые гасящие концентрации. Для стехиометрического пламени превышение составляет 22 %, а для богатых пламен — 19 % ($\phi = 1.5$) и 25 % ($\phi = 2.5$). Таким образом, минимальные гасящие концентрации отличаются не так существенно. Это позволяет нам говорить о допустимости применения предложенного нами скелетного механизма при моделировании гашения пожара.

Следует отметить, что при моделировании гашения пожаров с применением реальных фосфорорганических пламегасителей (например, гидрофторированных ФОС [19]) в реакциях (R1) и (R4) ТМФ и $(\cdot CH_2O)(CH_3O)_2PO$ можно заменить соответствующим соединением и его производным. Вопрос о значении константы скорости для фторпроизводных ФОС остается открытым. В первом приближении можно воспользоваться значениями константы скорости, рекомендованными в данной работе. Однако введение в молекулу ФОС атомов фтора может привести к изменению энергии связи C—H, что неизбежно скажется на энергии активации реакции. Очевидно, что здесь требуются дополнительные исследования.

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., Jimenez C., Sanchez A. L., Williams F. A. A four-step reduced mechanism for syngas combustion // Combust. Flame. — 2011. — V. 158. — P. 1059–1063.
6. Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Bolshova T. A., Jayaweera

- T. M., Melius C. F., Pitz W. J., Westbrook C. K., Curran H. J. Flame inhibition by phosphorus-containing compounds in lean and rich propane flames // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30. — P. 2353–2360.
7. 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. — P. 2741–2748.
 8. Jayaweera T. M., Melius C. F., Pitz W. J., Westbrook C. K., Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Curran H. J. Flame inhibition by organophosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios // Combust. Flame. — 2005. — V. 140. — P. 103–115.
 9. 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.
 10. 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.
 11. 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.
 12. 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.
 13. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A. PREMIX. — Sandia National Laboratories Rept. — 1994. — SAND85-8240.
 14. 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.
 15. Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M., Chernov A. A. The chemistry of the destruction of organophosphorus compounds in flames — III: The destruction of DMMP and TMP in a flame of hydrogen and oxygen // Combust. Flame. — 2000. — V. 121. — P. 593–609.
 16. 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.
 17. Glaude P. A., Melius C., Pitz W. J., Westbrook C. K. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for incineration of organophosphorus and fluoroorganophosphorus compounds // Proc. Combust. Inst. — 2002. — V. 29. — P. 2469–2476.
 18. Westbrook C. K. Inhibition of hydrocarbon oxidation in laminar flames and detonations by halogenated compounds // Proc. Combust. Inst. — 1982. — V. 19. — P. 127–141.
 19. Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Шварцберг В. М., Якимов С. А., Князьков Д. А., Комаров В. Ф., Сакович Г. В. Исследование фосфорорганических, фторорганических, металлосодержащих соединений и твердотопливных газогенерирующих составов с добавками фосфорсодержащих соединений в качестве эффективных пламегасителей // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 6. — С. 64–73.

*Поступила в редакцию 26/XII 2012 г.,
в окончательном варианте — 2/IX 2013 г.*