

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВОЗДУШНЫХ ПЛАМЕН С ДОБАВКАМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

И. В. Рыбицкая, А. Г. Шмаков, О. П. Коробейничев

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

Представлены результаты измерений и расчета скорости распространения пропано- и метано-воздушных пламен различного состава без добавки и с добавкой 600 ppm триметилфосфата при атмосферном давлении. Скорость распространения пламен определялась методом нулевого потока тепла в горелку, позволяющего стабилизировать пламя на плоской горелке в условиях, близких к адиабатическим. Результаты эксперимента сопоставлены с результатами расчета скорости распространения пламен с помощью программ PREMIX и CHEMKIN с использованием механизма Вестбрука деструкции триметилфосфата и механизма Курана окисления углеводородов. При моделировании метановоздушного пламени также использовался механизм GRI 3.0.

Ключевые слова: скорость распространения пламени, углеводородовоздушные пламена, фосфорорганические соединения.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к химии горения фосфорорганических соединений (ФОС) вызван их уникальными свойствами. Эти соединения могут служить имитаторами при отработке технологии уничтожения сжиганием боевых отравляющих веществ, таких как зарин, зоман, а также других токсичных веществ (пестицидов и др.) [1]. Однако особенно перспективно использование ФОС для замены хладонов, применяемых при тушении пожаров. Производство этих хладонов в настоящее время запрещено Монреальской конвенцией из-за их разрушающего влияния на озоновый слой атмосферы.

Развитие механизма деструкции ФОС в пламенах началось в 1980 г., когда авторы работы [2] первыми предложили несколько основных реакций с участием ФОС, описывающих ингибирование пламен. С тех пор механизм деструкции интенсивно совершенствуется и развивается. К одним из последних работ в этой области принадлежат исследования [3, 4], посвященные развитию механизмов превращения ФОС в проточном реакторе и в пламени.

Однако, несмотря на большое количество проведенных теоретических и экспериментальных исследований, остается немало вопросов. Одной из задач в этой области является нахождение механизма, который описывал бы характеристики пламени (химическую и тепло-

вую структуру, скорость распространения) не только как функцию концентрации введенной добавки ФОС, но и позволял бы с хорошей точностью рассчитать зависимость этих характеристик от соотношения горючее/окислитель. В последнее время такие исследования уже активно ведутся. Так, в работах [5, 6] механизм деструкции ФОС был усовершенствован.

Измерение скорости свободного распространения пламени является одним из инструментов проверки и совершенствования химических механизмов горения и деструкции. Однако часто используемый метод бунзеновской горелки [7], в котором скорость распространения измеряется по площади поверхности конуса пламени, не позволяет получать данные с достаточной точностью. Ошибки измерения скорости распространения пламен методом бунзеновской горелки составляет 5 % в стехиометрических и 15 ÷ 20 % в бедных и богатых пламенах.

В 1993 г. был предложен новый метод стабилизации пламени на плоской горелке путем установления нулевого потока тепла в горелку [8, 9], позволяющий с достаточной точностью (3 % в стехиометрических, 5 ÷ 10 % в бедных и богатых пламенах) определять скорость свободного распространения пламен в широком диапазоне составов горючих смесей. Авторы [10] измеряли скорость распространения ряда углеводородовоздушных пламен при ат-

мосферном давлении при различных составах и начальных температурах горючих смесей. В работах [11–14] было показано, что использование этого метода позволяет получить пламя, близкое к полностью одномерному и адиабатическому.

Целью данной работы является улучшение понимания химии горения ФОС и механизма ингибирования пламен путем моделирования и экспериментального измерения скорости распространения пропано- и метановоздушных пламен при атмосферном давлении без добавки и с добавкой триметилфосфата (ТМФ).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Горелка (рис. 1) представляла собой трубку высотой 15 см, на которой установлен медный диск диаметром 24 мм и толщиной 7 мм с отверстиями диаметром 1 мм, равномерно расположенными на расстоянии 1.3 мм друг от друга. Нагрев медного диска и горючей смеси проводился по внешнему диаметру горелки с помощью циркулирующей воды и термостатов. Температура краев диска поддерживалась равной 60 °С. Температура горючей смеси, состоящей из пропана или метана и воздуха, поддерживалась 35 °С. Состав и расход горючей смеси устанавливались с помощью регуляторов потока фирмы «MKS Instrument». Для из-

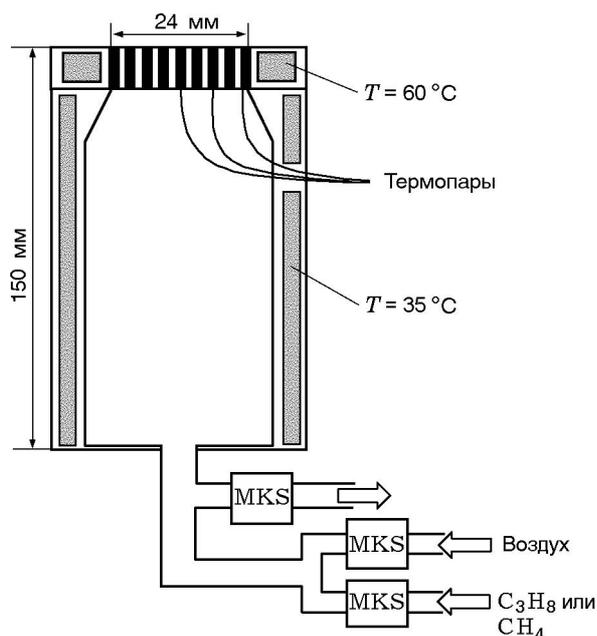


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

мерения радиального распределения температуры на поверхности горелки в ее отверстия были впаяны медь-константановые термопары на расстояниях 0, 2.4, 4.5, 7, 10 и 12 мм от оси горелки. Скорость свободного распространения пламени определялась методом нулевого потока тепла в горелку [8, 9].

Сущность метода заключается в следующем. Горючая смесь, проходя через отверстия горелки, нагревается. Если скорость потока горючей смеси больше скорости свободного распространения пламени, то температура краев диска горелки больше температуры его центра. В другом случае, когда скорость потока горючей смеси меньше скорости свободного распространения пламени, температура у краев диска горелки меньше температуры его центра. Если радиальное распределение температуры на поверхности диска горелки равномерно, скорость потока горючей смеси равна скорости свободного распространения пламени, то пламя находится в близких к адиабатическим условиям. В этом случае количество тепла, поступающего из пламени в поверхность горелки, равно количеству тепла, отдаваемого пористым диском горелки в свежую горючую смесь.

Добавка ТМФ вводилась в горючую смесь через барботер. Барботер представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд, заполненный стеклянными капиллярами для увеличения поверхности испарения ТМФ. Температура барботера поддерживалась с помощью термостата такой, чтобы концентрация насыщенных паров соответствовала необходимой концентрации добавки. Измерения выполнялись при температуре барботера 29.5 °С, что соответствует концентрации ТМФ 600 ppm.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Расчет скорости распространения пламени выполнялся с помощью программных пакетов PREMIX и CHEMKIN-II, которые позволяют описывать многокомпонентные ламинарные пламена с учетом термодинамики, кинетики, транспортных свойств, а также детального химического механизма реакций. Программа PREMIX [15], в частности, позволяет рассчитывать скорость распространения пламени, а также профили температур и профили концентраций веществ для стабилизированного на горелке пламени или для свободно распространяющегося адиабатического пламени. Программа

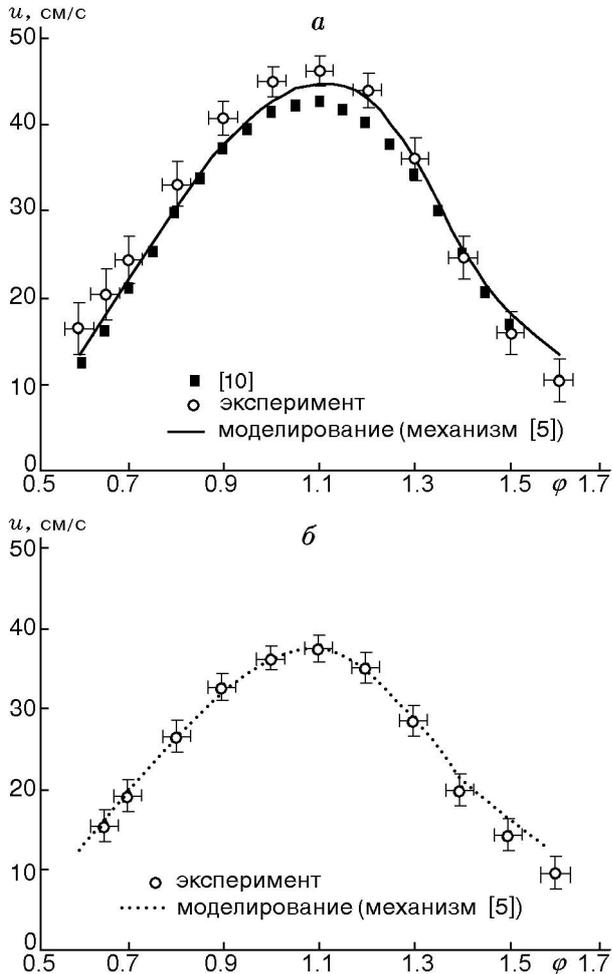


Рис. 2. Зависимость скорости распространения пропановоздушного пламени от состава горючей смеси без добавки (а) и с добавкой 600 ppm ТМФ (б)

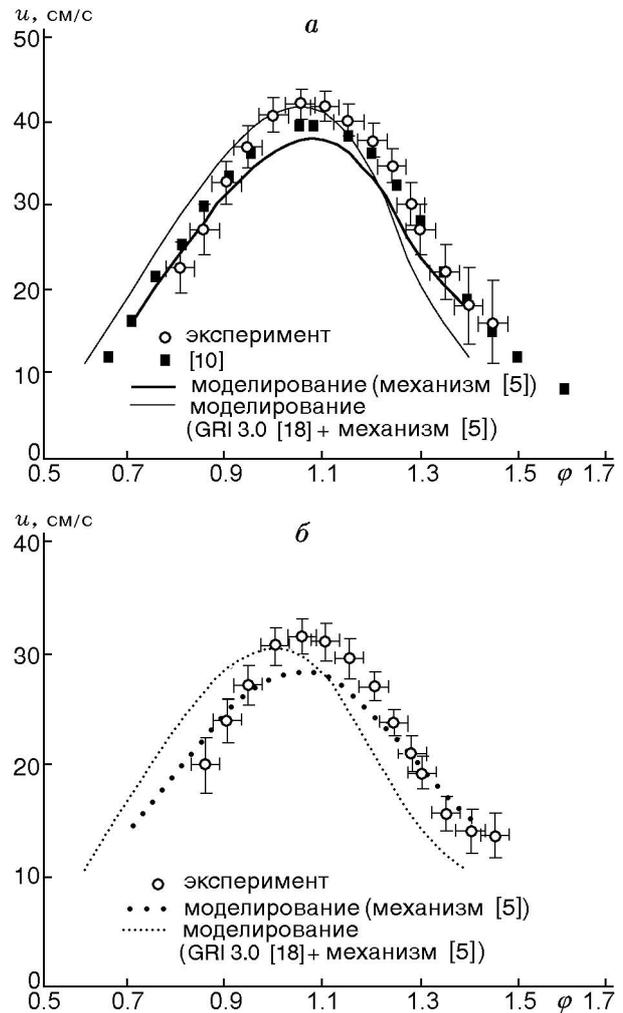


Рис. 3. Зависимость скорости распространения метановоздушного пламени от состава горючей смеси без добавки (а) и с добавкой 600 ppm ТМФ (б)

СНЕМКИН-II [16] содержит интерпретатор, который выделяет термодинамические, кинетические и транспортные свойства из базы данных.

Для расчетов использовался механизм реакций, описанный в [5]. В него входят механизм окисления углеводородов, предложенный в [17], и механизм превращения фосфорсодержащих соединений, разработанный в [5]. При моделировании метановоздушного пламени также использовался механизм, состоящий из GRI 3.0 [18] и того же набора реакций с участием фосфорсодержащих соединений, что и в [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом нулевого потока тепла в горелку [8, 9] были измерены скорости распространения пропано- и метановоздушных пламен при атмосферном давлении без добавки и с добавкой 600 ppm ТМФ. На рис. 2 представлены результаты моделирования по механизму [5] и экспериментальные данные для пропановоздушного пламени. Здесь также приведены данные [10] при $T = 35^\circ\text{C}$, полученные методом нулевого потока тепла в горелку. На рис. 3 приведены аналогичные данные для метановоздушного пламени, а также представлены результаты расчета по механизму [5], в котором

часть, описывающая окисление метана, заменена на GRI 3.0 [18].

Как видно из рисунков, данные [10] удовлетворительно согласуются с нашими измерениями как в метано-, так и в пропановоздушных пламенах без добавок. Результаты моделирования пропановоздушного пламени с использованием механизма [5] с удовлетворительной точностью согласуются с экспериментальными данными. В случае метановоздушных смесей механизм GRI 3.0 лучше согласуется с экспериментальными данными для стехиометрических пламен, в то время как в бедных и богатых пламенах лучшее согласие обеспечивает механизм [5].

На рис. 4 представлена зависимость эффективности действия ингибитора ТМФ на пропановоздушное пламя F от коэффициента избытка топлива φ . Здесь $F = (u_0 - u)/u_0$, где u_0, u — скорости распространения пламени без добавки и с добавкой соответственно.

Моделирование предсказывает рост эффективности с увеличением φ и последующее ее падение в области богатых пламен. Экспериментальные данные имеют схожие тенденции резкого падения эффективности в богатых пламенах, в то время как в бедных и близких к стехиометрическим пламенах наблюдается расхождение с данными моделирования: экспериментальная зависимость $F(\varphi)$ слабо выраже-

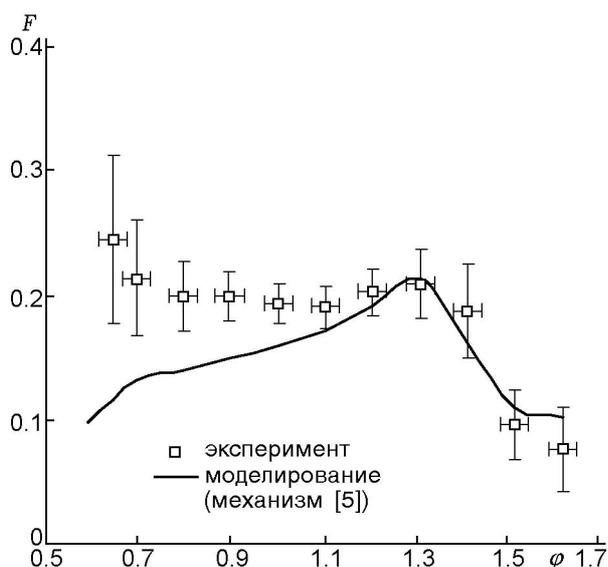


Рис. 4. Эффективность действия добавки 600 ppm ТМФ на скорость распространения пропановоздушного пламени

на. Расхождения между данными расчета и измерений, вероятно, связаны с несовершенством как механизма реакций с участием фосфорсодержащих соединений, так и механизмов горения углеводородов.

Для понимания механизма ингибирования пламен был проведен анализ чувствительности [19] констант скорости к скорости распространения пропановоздушного пламени с добавкой ТМФ (600 ppm). Относительный вклад реакции в скорость распространения пламени определялся по формуле $\xi = (u - u_{5A})/u \cdot 100\%$, где u_{5A} — рассчитанная скорость распространения пламени для механизма [5], в котором предэкспонент константы скорости этой реакции увеличен в 5 раз. На рис. 5 представлены относительные вклады следующих четырех наиболее важных реакций, вносящих максимальный вклад, для различных составов горючей смеси:

1. $\text{PO}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{HOPO} + \text{M}$,
2. $\text{HOPO}_2 + \text{M} = \text{PO}_2 + \text{OH} + \text{M}$,
3. $\text{HOPO}_2 + \text{H} = \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
4. $\text{HOPO} + \text{OH} = \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Из рис. 5 видно, что при увеличении констант скоростей реакций 1, 3 и 4 скорость рас-

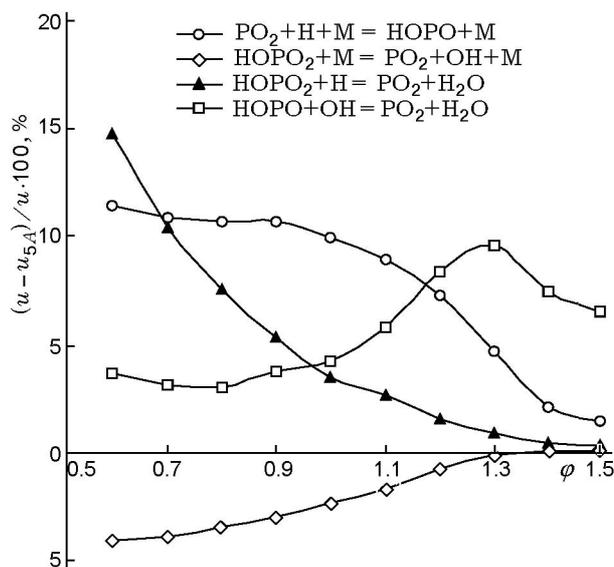


Рис. 5. Относительный вклад реакций в скорость распространения пропановоздушного пламени с добавкой 600 ppm ТМФ

пространения пламени уменьшается, в то время как в случае реакции 2 — увеличивается. Это свидетельствует о том, что в результате реакции $\text{HOPO}_2 + \text{M} = \text{PO}_2 + \text{OH} + \text{M}$ образуется радикал OH , что приводит к увеличению скорости распространения пламени. Однако суммарный эффект действия добавки ингибирующей. При изменении состава горючей смеси относительный вклад реакций изменяется неодинаково: так, с увеличением φ относительные вклады реакций 1, 3 уменьшаются, а реакции 4 — увеличивается, достигает максимума при $\varphi = 1.3$ и далее уменьшается.

Реакция 4 является наиболее важной при ингибировании богатых пламен. Положение максимума эффективности действия ТМФ при $\varphi = 1.3$, видимо, связано с этой реакцией. Как показали расчеты структуры свободно распространяющегося пламени, относительное уменьшение концентрации радикала OH , участвующего в реакции, также имеет «излом» при $\varphi = 1.3$. Однако объяснение такого поведения требует дальнейшего анализа механизма химических реакций.

ВЫВОДЫ

Методом нулевого потока тепла в горелку измерена скорость распространения пропаново-метановоздушных пламен при атмосферном давлении в широком диапазоне состава горючей смеси от 0.7 до 1.5 без добавки и с добавкой 600 ppm ТМФ.

Обнаружены некоторые расхождения между экспериментальными данными и результатами моделирования, что, вероятно, связано с несовершенством как механизма реакций с участием фосфорсодержащих соединений, так и механизмов горения углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **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.
2. **Hastie J. W., Bonnell D. W.** Molecular chemistry of inhibited combustion systems // National Bureau of Standards. 1980.
3. **Glaude P. A., Curran H. J., Pitz W. J., Westbrook C. K.** Kinetic study of the combustion of organophosphorus compounds // *Proc. Twenty-Eighth Intern. Symp. on Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Inst., 2001. P. 1749–1756.
4. **Glaude P. A., Melius C., Pitz W. J., Westbrook C. K.** Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for incineration of organophosphorus and fluoro-organophosphorus compounds // *Proc. of Twenty-Ninth Intern. Symp. on Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Inst., 2002. P. 2469–2476. http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion_home.html.
5. **Jayaweera T. M., Melius C. F., Pitz W. J., et al.** Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios // *Combust. Flame*. 2005. V. 140. P. 103–115.
6. **Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., et al.** Flame inhibition by phosphorus-containing compounds in lean and rich propane flames // *Proc. Combustion Inst.* 2004. V. 30. P. 2353–2360.
7. **Linteris G. T., Truett G. T.** Inhibition of premixed methane-air flames by fluoromethanes // *Combust. Flame*. 1996. V. 105, N 1–2. P. 15–27.
8. **De Goey L. P. H., Van Maaren A., Quax R. M.** Stabilization of adiabatic premixed laminar flames on a flat flame burner // *Combust. Sci. Technol.* 1993. V. 92. P. 1–3.
9. **Van Maaren A., Thung D. S., de Goey L. P. H.** Measurement of flame temperature and adiabatic burning velocity of methane/air mixtures // *Combust. Sci. Technol.* 1994. V. 96. P. 327–344.
10. **Bosschaart K. J., de Goey L. P. H., Burgers J. M.** The laminar burning velocity of flames propagation in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method // *Combust. Flame*. 2004. V. 136, N 3. P. 261–269.
11. **de Goey L. P. H., Somers L. M. T., Bosch W. M. M. L., et al.** Modelling of the small scale structure of flat burner-stabilized flames // *Combust. Sci. Technol.* 1995. V. 104. P. 387.
12. **Van Maaren A., de Goey L. P. H.** Laser Doppler thermometry in flat flames // *Combust. Sci. Technol.* 1994. V. 99. P. 105–118.
13. **Van Maaren A., de Goey L. P. H.** Stretch and the adiabatic burning velocity of methane- and propane-air flames // *Combust. Sci. Technol.* 1995. V. 102. P. 309.
14. **Bosschaart K. J., Versluis M., Knikker R., et al.** The heat flux method for producing burner stabilized adiabatic flames: an evaluation with CARS thermometry // *Combust. Sci. Technol.* 2001. V. 168. P. 69–87.
15. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.** PREMIX // Sandia National Laboratories Report. N SAND85-8240. 1990.
16. **Kee R. J., Rypley F. M., Miller J. A.** CHEMKIN-II a fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics // Sandia National Laboratories Report. N SAND89-8009. 1989.

17. **Curran H. J., Jayaweera T. M., Pitz W. J., Westbrook C. K.** A Detailed Modeling Study of Propane Oxidation // Western States Section of the Combustion Institute, Davis, California. 2004. P. 04S-58.
18. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., et al.** GRI Mech 3.0. 1999. Available from: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
19. **Warnatz J., Maas U., Dibble R. W.** Combustion. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. P. 89.

*Поступила в редакцию 26/І 2006 г.,
в окончательном варианте — 6/VI 2006 г.*
