

磷化合物的火焰抑制中湍流混合作用数值研究

蒋勇 邱榕*

(中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 首先构筑了含磷化合物添加剂的甲烷氧化复杂化学动力学机理, 验证了该机理的可靠性, 进而采用随机 Monte Carlo 概率密度函数 PDF 模拟, 详细计算了部分搅拌器中考虑湍流混合作用的磷化合物的火焰抑制行为, 讨论了湍流混合时间与驻留时间比 $\tau_{\text{mix}}/\tau_{\text{res}}$ 对火焰结构的影响、熄火、以及包含关键火焰自由基重组的催化循环等问题.

关键词: 磷化合物; 火焰抑制; 湍流混合

中图分类号: O643

A Numerical Study on Effects of Turbulent Mixing for Flame Inhibition by Phosphorus-Containing Compounds

JIANG Yong QIU Rong*

(State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract: The complex chemistry of a methane-air flame doped with phosphorus-containing compounds (PCCs) was determined and it was validated with experimental data. Modeling of partially stirred reactors (PaSR) by stochastic Monte Carlo simulations was carried out to investigate flame inhibition by PCCs considering the effects of turbulent mixing. Effects on flame structures were determined by varying the ratio $\tau_{\text{mix}}/\tau_{\text{res}}$ (the residence time τ_{res} and the mixing time τ_{mix}). Numerical simulations were performed for a wide range of τ_{mix} and τ_{res} revealing extinction behaviors. A detailed investigation of catalytic cycles involved in the recombination of key flame radicals is discussed.

Key Words: Phosphorus-containing compound; Flame inhibition; Turbulent mixing

为保护大气环境, 1990 年发布的 Montreal 公约禁止生产包括火灾抑制剂 CF_3Br 的卤化物, 自此世界各国加紧研制各类新型灭火介质. 其中, 含磷化合物(PCCs)是已显示出具有重要应用前景的一类火灾抑制剂^[1,2]. Twarowski 的研究说明 PH_3 组分可加速氢氧化中自由基的重组^[3-5]. Korobeinichev 等学者的研究试图解释有机磷化合物抑制氢气和碳氢火焰的原因^[6]. MacDonald 等用实验和数值模拟了含 PCCs 的甲烷反向对撞火焰结构, 证明甲基膦酸二甲酯 $\text{POMe}[\text{OMe}]_2$ (DMMP)降低了火焰中的OH

浓度, 从而弱化了燃烧^[7]. Jayaweera 等学者针对添加 DMMP 的丙烷层流预混火焰, 测量和数值模拟了层流火焰速度, 同时对稀薄和富油燃烧中包含在关键火焰自由基重组的催化循环进行了调查, 证明了 PCCs 作为火焰抑制剂的可靠性, 并发现在高温区其火焰抑制更具效果^[8]. 从上述国际上代表性的研究中可以发现, 目前相关的理论研究主要集中在两个方面, 即 PCCs 火焰抑制详细化学反应动力学机理的构筑, 以及 PCCs 火焰抑制的层流火焰结构.

实际火灾过程是一个湍流而非层流燃烧过程,

Received: October 20, 2008; Revised: November 19, 2008; Published on Web: December 22, 2008.

*Corresponding author. Email: rqh@ustc.edu.cn; Tel: +86551-3607827.

国家自然科学基金(50676091,50876097)、教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0546)、国家科技支撑计划(2006BAK06B04-2)以及中国科学技术大学青年基金资助项目

湍流对燃烧以及火焰抑制剂的实际控制效果有重要影响. 非线性对流项使得平均控制方程不封闭, 反应流中强非线性的化学源项导致对平均反应速率的计算出现重大困难. 针对湍流反应流, 较为典型的处理方式有无限快燃烧模型 FCM、层流小火焰 LFM 模型、线涡 LEM 模型和一维湍流模型 ODT、条件矩封闭 CMC 模型、以及概率密度函数 PDF 方法. 在 FCM 中^[9], 封闭问题由假定化学反应为无限快来解决, 该方法不能用来预测污染物生成、熄火和着火问题. 当 Damköhler 数足够大时, 湍流火焰具有小火焰特征, 湍流火焰可以模化为微元层流小火焰的集合^[10,11], LFM 能够较为精确地预测主产物和主反应物, 但对痕迹组分的计算可靠性较差. Bilger 指出, 当局部反应区厚度小于湍流耗散长度尺度时, 小火焰概念才是合理的; 否则, 反应区内湍流脉动会导致特征混合量发生较大变化, 从而使小火焰模型存在较大问题^[12]. ODT 是 LEM 的最新发展^[13,14], 它们可以处理小尺度的化学反应和输运过程, 但应该注意, ODT 和 LEM 通过简单的映射操作来反映涡旋翻转, 是一类“操作”模型. CMC 模型假定标量湍流脉动强烈依赖于局部关键量——混合分数或反应进度, 因而非线性的化学源项可以根据条件平均量来模化^[15], CMC 的一个关键困难是条件标量耗散率的模化问题. PDF 将反应标量作为随机量, 没有先验的物理假设, PDF 可以精确地处理反应源项和对流输运, 由于 PDF 输运方程的高维特性, 因而目前一般采用 Monte Carlo 颗粒模拟技术^[16]. 基于 PDF 模拟, 分子混合需要模化, 分子混合的模化对于 PDF 的正确预测是至关重要的^[17].

如上所述, 以往对火焰抑制剂的研究结论集中于其层流火焰, 即火焰抑制剂的“纯化学行为”. 本文以新型灭火添加剂——磷化物为研究对象, 详细研究湍流混合对其火焰抑制的作用和影响. 同时, PCCs 火焰抑制的反应动力学机理目前并不成熟, 本研究基于 Twarowski 等学者^[2-5,8]的工作, 成功构筑了含磷化物添加剂的甲烷氧化反应动力学机理.

1 化学反应动力学机理构筑

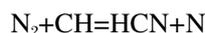
1.1 甲烷氧化机理

C1、C2 和 C3 反应主要采用 GRI-Mech 2.11 机理^[18], 增加了 $\text{OH}+\text{HCO}=\text{CO}_2+2\text{H}$ 反应, 以使扩展反应系统特征值范数小于给定阈值^[19]. N 化学机理由描述 NO 生成的 Zeldovich 过程和 Prompt 过程组

成. Zeldovich 过程表示 NO 由氧气和氮气在高温下形成, 其主要反应为

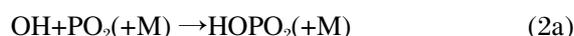


Prompt 过程中 NO 由燃料与氮气在较低温度下反应形成, 其中重要的反应是:



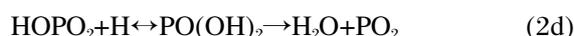
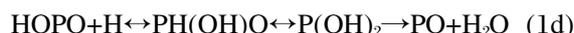
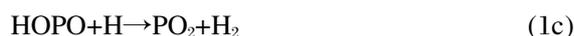
1.2 磷机理构筑与机理动力学分析

Twarowski 等认为^[2-5], 含磷添加剂产生含磷小分子, 导致了自由基的催化重组:

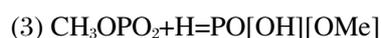


本文中包含 M 的反应为三体反应. 上述反应序列消耗了 H 和 OH, 生成了稳定物质 H_2 和 H_2O . 由于 H、O 和 OH 对于火焰传播具有重要意义, 它们的去除可以抑制燃烧的进行.

定义空燃比 $\varphi=(n_a/n_f)_s/(n_a/n_f)_t$, 其中, n_a 和 n_f 分别表示空气和燃料的物质的量, 下标 st 表示等化学计量. Jayaweera 等学者认为^[8], 在稀薄和富油碳氢火焰中, OH、O 和 H 分别控制了“自由基池”反应, 因此, 不同空燃比 φ 下的灭火机理是不同的, 对上述(1b)和(2b)反应有必要进行修改:



上述的(1b)反应可在非预混火焰中起控制作用, 而(2a)和(2b)反应则在预混火焰中起控制作用. 对含磷化物添加剂的甲烷氧化过程进行动力学分析, 根据本文的研究目标, 选取充分搅拌器 PSR 作为机理动力学分析的特征反应器. 采用 Turányi 等提出的全局速率敏感性分析 RIMP^[20], 正规化贡献平方和的值大于 4.3×10^9 的最重要反应, 按次序排列分别为



- (6) $\text{PO}[\text{OH}][\text{OMe}] = \text{HOPO}_2 + \text{CH}_3$
($\text{PO}[\text{OH}][\text{OMe}]_2$ 亚机理 3);
- (7) $\text{CH}_3\text{OPO}_2 + \text{H} = \text{CH}_2\text{OPO}_2 + \text{H}_2$
(CH_3OPO_2 亚机理 4);
- (8) $\text{PO}[\text{OH}]\text{Me}[\text{OCH}_2] = \text{PO}[\text{OH}]\text{Me} + \text{CH}_2\text{O}$
($\text{PO}[\text{OH}]\text{Me}[\text{OMe}]$ 亚机理 5);
- (9) $\text{CH}_3\text{OPO} + \text{OH} = \text{PO}[\text{OH}][\text{OMe}]$ ($\text{HPO}_2 = \text{HOPO}$ 的异构化反应 3).

进而采用主成分分析 PCA^[21,22], 化学动力学系统的特征值有 93 个, 其最大值为 4.8×10^{13} 、最小值为 1.1×10^{-4} , 上述 9 个反应的特征值分别为 2.6×10^{11} 、 2.6×10^{11} 、 1.6×10^{11} 、 1.6×10^{11} 、 4.9×10^{10} 、 1.6×10^{11} 、 4.9×10^{10} 、 8.6×10^9 、 1.6×10^{11} , 它们的特征值都较大, 特征值序列位于 2-5, 表明这 9 个反应较为重要, 这与上述 RIMP 的分析结果一致, 另外, 上面磷机理中的(1a)反应的特征值达到最大值 4.8×10^{13} . 复杂的化学动力系统其本身一般存在慢流形, 快的时间尺度轨道会很快运动到慢流形上来, 据此, Maas 和 Pope 提出采用固有低维流形 ILDM 来进行复杂化学机理的分析^[23], 这是目前国际上相关的先进技术. 作者对含磷化物添加剂的甲烷氧化过程也进行了 ILDM 分析, 发现其流形轨道数为 83、守恒标量数为 6、快时间尺度数为 80、流形维数为 10. 因此, 如何采用更低维的流形、以及更低维流形所代表的简化机理的适用范围, 是下一步需要继续深入研究的工作.

1.3 机理可靠性分析与验证

经上述工作, 作者构筑的含磷化物添加剂的甲烷氧化机理包含 492 个基元反应、涉及 93 种组分. 采用该机理, 针对对撞火焰, 对两种火焰进行了计算, 表 1 为火焰参数.

计算采用德国燃烧模拟实验室开发的 COSILAB 2.0 程序^[24]. 图 1 示出火焰 1 和火焰 2 的主要物质浓度与温度在无 DMMP 添加情况下的计算结果, 可以发现: 1) 火焰 2 的燃烧温度比火焰 1 高; 2) 两种火焰的最高温度、最高温度出现的火焰位置、主要物质浓度量级与 MacDonald 等^[7]的计算值一致, 但主要产物峰值浓度出现的位置有所差异, 本研究的峰值浓度出现的位置与最高温度出现的火焰位置相互对应. 图 2 表示无 DMMP 添加时, 火焰 1 和火焰 2 的 OH 浓度计算值与 MacDonald 等^[7]的实验值比较. 图中的“|”表示在测量时的统计不确定长度, 可以看出, 预测值与实验值吻合良好, 火焰 2 的计算值比实验值稍低. 图 3 为无添加剂和含 $572 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ DMMP 时火焰 1 的 OH 计算值和实验值比较, 实线和虚线分别表示无和有 DMMP 时的计算值, 实心和空心标记为对应的实验值. 很明显, 含磷化物的添加降低了火焰中的 OH 浓度, 从而抑制了燃烧. 由以上对比可以看出, 本研究构筑的含磷化物添加剂的甲烷氧化机理具有较好的可靠性.

2 控制方程及混合模型

2.1 PDF 输运方程

设组分质量分数为 $Y_i (i=1, 2, \dots, I)$, I 为计算时所考虑的组分总数. 混合气温度为 T , 速度分量为 $V_j (j=1, 2, 3)$, $f(\psi, V|x, t)$ 的联合 PDF 输运方程的推导可参见文献[16], 其中, $\psi = (Y_1, Y_2, \dots, Y_i, T)^T$ 为标量空间, $V = (V_1, V_2, V_3)^T$ 为速度矢量空间. 单点联合标量 PDF $f(\psi|x, t)$ 输运方程可通过对速度空间的积分来获得, 单点联合标量 PDF 结合 $k-\varepsilon$ 双方程模型可

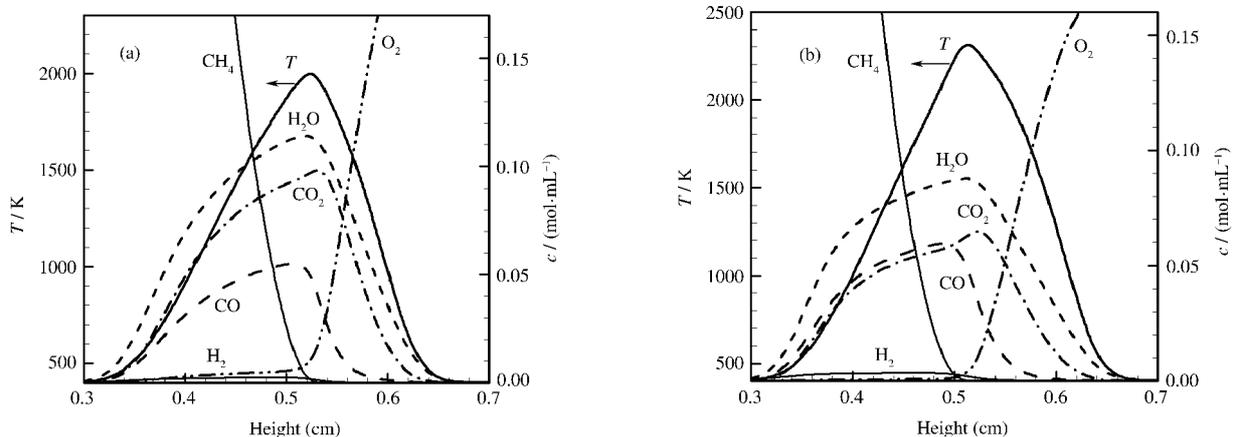


图 1 火焰 1(a)和火焰 2(b)主要组分和温度的计算值

Fig.1 Calculated major species and temperature profiles for undoped flame 1 (a) and undoped flame 2 (b)

表 1 火焰参数

Table 1 Flame Conditions

Flame	Oxidizer composition	$c(\text{DMMP})$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$V_0/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	$V_F/(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$
1	21%O ₂ +79%N ₂	0-572	71	96
2	21%O ₂ +79%Ar	0	71	110

V_0 : oxidizer inlet velocity; V_F : fuel inlet velocity

以考察湍流时间尺度. 我们使用联合标量质量密度函数 MDF 描述非均质、可变密度反应流, 定义为

$$F_\phi(\underline{\psi}; \underline{x}, t) = \rho(\underline{\psi}) f(Y_1, Y_2, \dots, Y_i, T; \underline{x}, t) \quad (3)$$

其中, $\rho(\underline{\psi})$ 表示密度, \underline{x} 为空间坐标, t 为时间.

MDF 的时空演化输运方程可推导为

$$\frac{\partial F_\phi(\underline{\psi}; \underline{x}, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \psi_k} (S_k(\underline{\psi}) F_\phi(\underline{\psi}; \underline{x}, t)) = \frac{\partial}{\partial \psi_k} \left(\left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial J_i^k}{\partial x_i} | \underline{\psi} \right\rangle F_\phi(\underline{\psi}; \underline{x}, t) \right) \quad (4)$$

其中, 等号左边第二项表示由于化学反应引起的 MDF 变化, 等号右边项描述由于分子混合引起的 MDF 在标量空间的输运. 左边项是封闭的, 右边项需要模化.

2.2 混合模型

由于 MDF 的高维特性, 一般无法采用标准的数值方法, 如有限差分等. Pope 建议^[16]采用 Monte Carlo 求解技术数值求解 MDF 输运方程, 因此, 需要根据随机颗粒演化方程对混合过程进行模化. 现有的混合模型有 IEM(interaction by exchange with the mean model)、CM(curl mixing model)、以及 EMST(euclidean minimum spanning tree model)模型^[25].

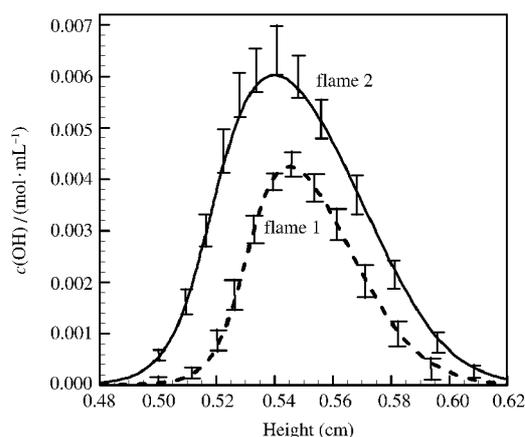


图 2 无添加剂时火焰 1 和 2 的 OH 浓度计算值和实验值比较

Fig.2 Comparison of calculations of OH concentration profiles and experimental measurements for flame 1 and flame 2, undoped
Error bars represent statistical uncertainty in the measured values.

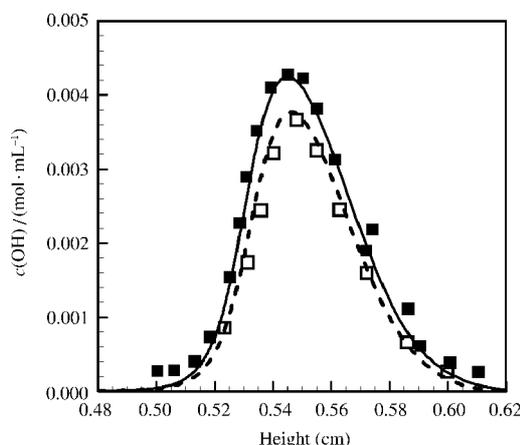


图 3 未添加和添加 DMMP 时火焰 1 的 OH 计算值和实验值比较

Fig.3 Comparison of calculations of OH concentration profiles and experimental measurements for undoped and doped DMMP in flame 1

Filled symbols are for undoped profiles; open symbols are for doped profile. The solid line shows the computational prediction for the undoped profile; dashed line is the doped profile.

3 计算方法

由于以下两方面的原因, 本研究选择部分搅拌反应器 PaSR (partially stirred reactor) 作为模拟计算对象: 1) 多维 Monte Carlo 随机颗粒 PDF 的计算量仍然巨大, 加上本研究的化学机理较复杂, 导致计算量目前仍难以承受. 同时, 多维计算需涉及颗粒校正等算法, 使得模拟精度降低; 2) 特征反应器 PaSR 可以解耦复杂因素, 从而重点研究化学机理和湍流混合对结果的影响.

设时刻 t 时, 反应器 PaSR 包含偶数个颗粒 N , 其中第 i 个颗粒具有组成 $\Phi^i(t)$, 组成包括组分摩尔比和混和物焓. 随着时间的增加, $t_{\text{new}} = t + \Delta t$, 进出口和反应器内部的 $\Phi^i(t)$ 发生非连续变化, 即由于混合和反应颗粒的组成发生演化. 在反应中, 每个颗粒由反应方程 S 控制而发生演化,

$$\frac{d\Phi^i}{dt} = S(\Phi^i) \quad (5)$$

对于 PaSR, 需要处理进出口边界. 设 τ_{res} 为驻留时间, 在系统 N 个颗粒中随机选取 $N_r = N \Delta t / \tau_{\text{res}}$ 个颗粒, 取 N_r 个进口状态的颗粒来置换它们.

4 结果及讨论

本文讨论二种类型火焰: 火焰 A 即加温燃烧型. 计算火焰条件设为常压; 反应器初始温度为 300 K; 反应器中初始组分为 CH₄, 其摩尔分数为 1; 进口流

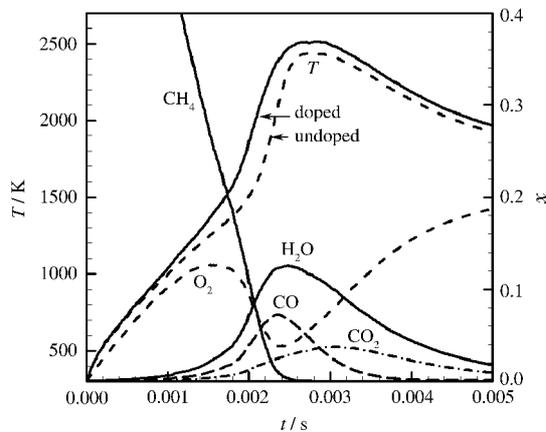


图4 温度和主要物质摩尔分数随时间变化

Fig.4 Calculated molar fraction of major species and temperature vs time

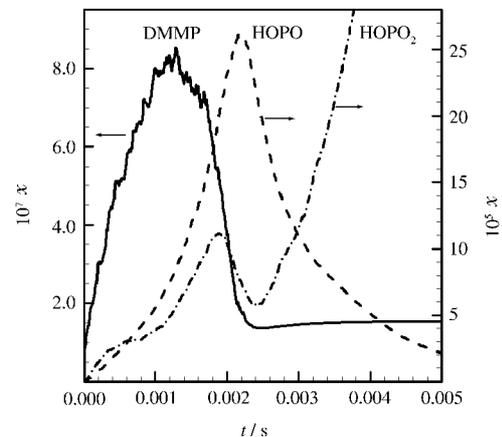


图6 磷机理部分组分随时间变化

Fig.6 Calculated DMMP, HOPO and HOPO₂ molar fraction profiles vs time

量为 $1 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$, 进口物质为空气和 0.001 摩尔分数的 DMMP; 进口温度为 1800 K; 随机颗粒数取 1000. 火焰 B 即冷却抑燃型. 计算火焰条件设为常压; 反应器初始温度为 1700 K; 反应器中初始组成为等空燃比 CH_4 和空气混合物; 进口流量为 $1 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$, 进口物质为 0.999 摩尔分数的 N_2 和 0.001 摩尔分数的 DMMP; 进口温度为 500 K; 随机颗粒数取 1000.

4.1 火焰结构

篇幅所限, 本节讨论火焰类型 A 的火焰结构, 混合时间 τ_{mix} 取 $1 \times 10^{-4} \text{ s}$; 滞留时间 τ_{res} 为 0.001 s.

图 4 表示计算的温度和主要物质随时间的演化, 可以看出, 燃料 CH_4 是一个消耗过程; 反应器中的氧气 O_2 是一个增加、消耗、增加, ... 的过程; 主产物 CO_2 、 CO 和 H_2O 等随温度的上升而生成, CO 先于 CO_2 形成. 图 5(a、b、c) 分别为 OH 、 H 、 O 随时间的变化情况, 可以发现, 由于 DMMP 的添加, 降低了它们的浓度, H 、 OH 和 O 是维持燃烧过程的重要活性物质, 它们生成与消耗主要在“自由基池”

中进行: $\text{O} + \text{OH} = \text{O}_2 + \text{H}$, $\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$, $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, $\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$, $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$. 计算中一个令人困惑的现象是, 随着 DMMP 的添加, 火焰温度稍有上升, 见图 4, 其原因有待进一步分析. 图 6 为磷机理部分组分随时间变化的计算结果. 添加剂甲基膦酸二甲脂 DMMP 随空气进入反应器后迅速消耗, HOPO 和 HOPO_2 为重要的火焰抑制的含羟基酸磷物质, 它们呈生成和消耗的振荡过程, 且有自身的振荡周期.

4.2 $\tau_{\text{mix}}/\tau_{\text{res}}$ 的作用

混合与滞留特征时间比 $\tau_{\text{mix}}/\tau_{\text{res}}$ 是反映湍流混合作用的重要参量, 下面分别对火焰 A 和火焰 B 进行讨论.

对于火焰 A, 计算对比 5 种情况, τ_{res} 取恒定值 0.001 s, $\tau_{\text{mix}}/\tau_{\text{res}}$ 取 0.05、0.1、0.2、0.3; τ_{res} 取 0.002 s, $\tau_{\text{mix}}/\tau_{\text{res}}$ 取 0.05. 图 7(a) 表示温度的变化情况, 当 τ_{res} 恒定, $\tau_{\text{mix}}/\tau_{\text{res}}$ 值加大, 表示燃烧所需湍流混合时间增加, 因此温度下降; $\tau_{\text{mix}}/\tau_{\text{res}}$ 恒定为 0.05, τ_{res} 取较

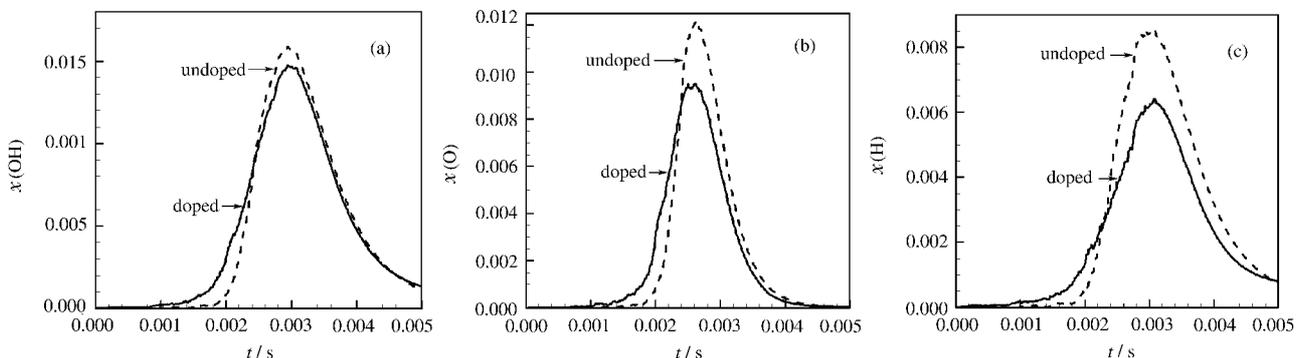


图5 未添加和添加 DMMP 的 OH(a)、H(b) 和 O(c) 摩尔分数计算值比较

Fig.5 Comparison of calculations of OH(a), H(b) and O(c) molar fraction profiles for undoped and doped DMMP

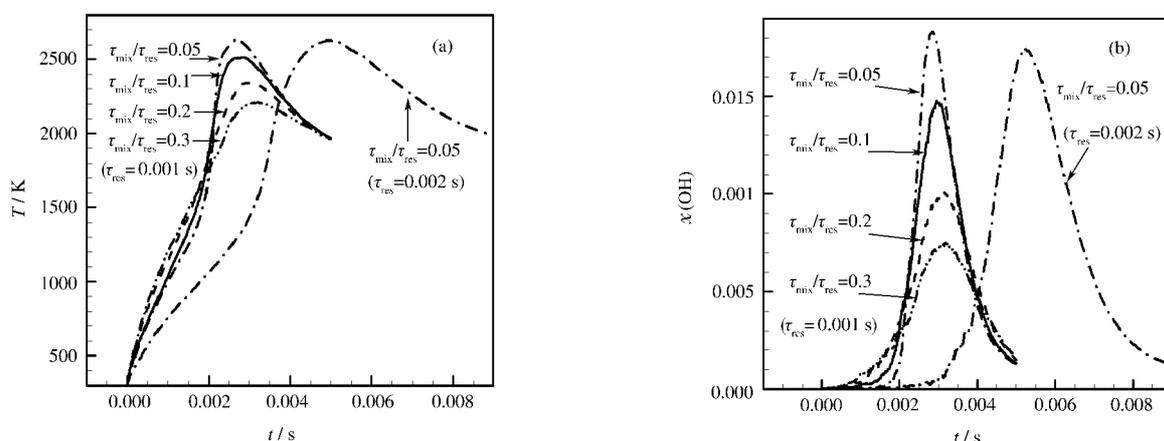


图7 火焰A温度(a)和OH摩尔分数(b)随时间变化

Fig.7 Calculated temperature (a) and OH molar fraction profiles vs time in flame A

大值时, 温度峰值到达时间较晚. 图 7(b)为对应OH摩尔分数随时间的变化, 当 τ_{res} 恒定, 随着 τ_{mix}/τ_{res} 的增加, OH 摩尔分数降低; τ_{mix}/τ_{res} 恒定时, τ_{res} 取较大值时, OH 峰值到达时间较晚, OH 的变化趋势与温度的变化相对应. τ_{mix}/τ_{res} 值小, 表示所需湍流混合时间短, 可燃气混合均匀, 因此燃烧条件较好, 所达最高温度较高.

对于火焰 B, 计算对比 4 种情况. τ_{res} 取恒定值 0.001 s, τ_{mix}/τ_{res} 取 0.05、0.1、0.2、0.3. 图 8(a)表示温度的变化情况, 总体温度变化趋势为先期的冷却抑燃→着火燃烧→后期的冷却抑燃. 当 τ_{mix}/τ_{res} 从 0.3 到 0.05 时, 表示湍流混合时间逐渐缩短, 含磷化物添加剂与可燃气的混合逐渐加速, 对火焰的着火燃烧抑制作用表现在: 着火延迟, 使燃烧速率变小、温度上升斜率变小. τ_{mix}/τ_{res} 从 0.1 到 0.05 时, 可以发现, 含磷化物添加剂对火焰的着火燃烧抑制作用十分明显. 图 8(b)为对应 OH 摩尔分数随时间的变化,

τ_{mix}/τ_{res} 减小, OH 摩尔分数降低, τ_{mix}/τ_{res} 从 0.1 到 0.05 时, OH 摩尔分数降低幅度增大, 最为重要的是, OH 摩尔分数上升斜率变得较为平坦. 当 $\tau_{mix} \rightarrow 0$, 含磷添加剂与可燃气混合瞬间完成, 其燃烧行为类似于充分搅拌器燃烧过程. 需要特别注意的是, 由图 7(b)和图 8(b)可以看出, 随着 τ_{mix}/τ_{res} 的减少, 针对火焰 A, OH 摩尔分数增加; 而针对火焰 B, OH 摩尔分数降低. 这是因为火焰 A 是混合燃烧型, 即燃料-氧化剂在低温下混合燃烧, τ_{mix}/τ_{res} 减少即湍流混合时间短, 使得燃料-氧化剂混合迅速, 燃烧充分导致 OH 摩尔分数增加; 而火焰 B 为冷却抑燃型, 即冷态燃料-氧化剂-抑燃剂对高温燃烧的抑制作用, τ_{mix}/τ_{res} 减少使冷态燃料-氧化剂-抑燃剂与高温燃烧物质迅速混合, 对火焰的抑燃作用增强, 从而 OH 摩尔分数降低.

上述对于火焰 A 和火焰 B 的计算表明: 1) 湍流混合对火焰结构有较大的作用, 因此, 层流燃烧

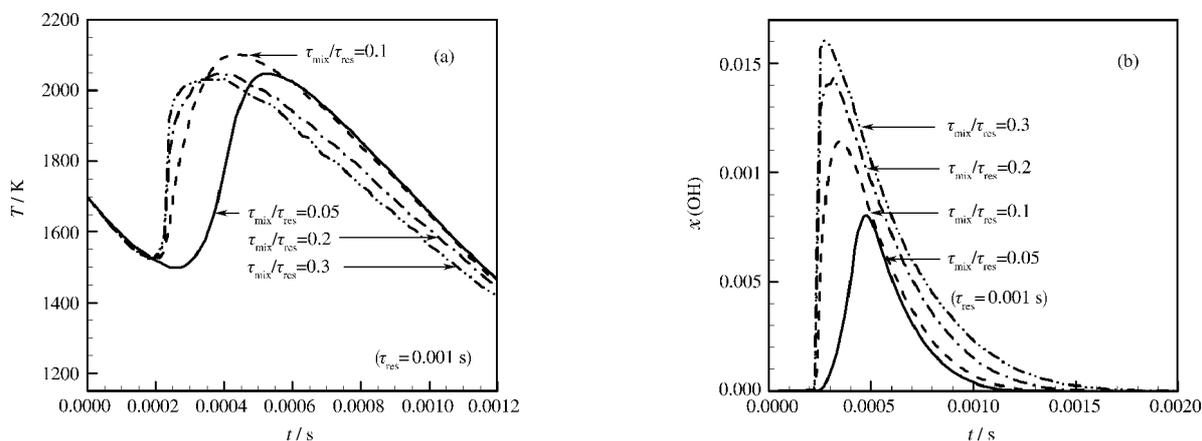


图8 火焰B温度(a)和OH摩尔分数(b)随时间变化

Fig.8 Calculated temperature (a) and OH molar fraction profiles vs time in flame B

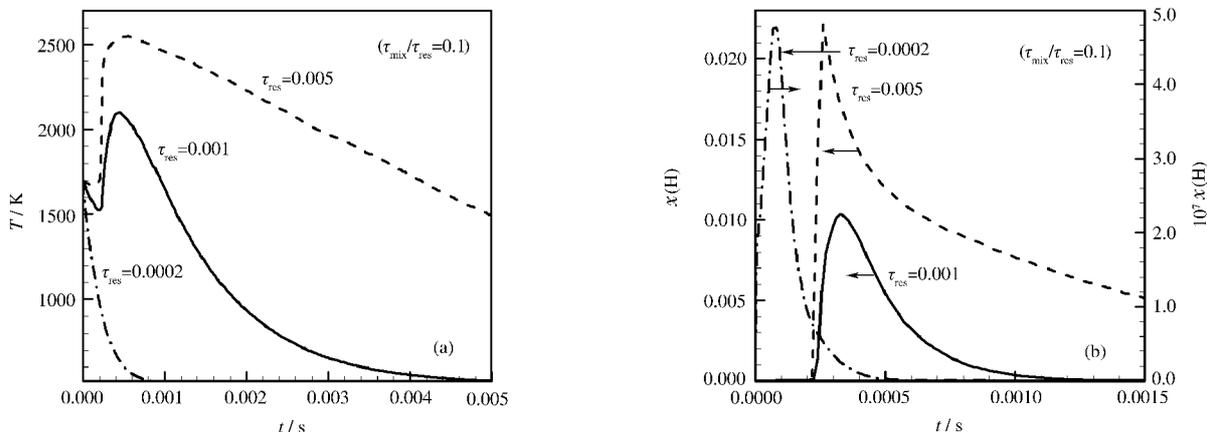


图9 火焰B温度(a)和H摩尔分数(b)随时间的变化
Fig.9 Calculated temperature (a) and H molar fraction profiles vs time in flame B

结果不能评价燃料或抑燃剂的实际使用效果; 2) 燃料或抑燃剂化学机理有其内在的燃烧或抑燃反应特征时间尺度, 实际的燃烧或抑燃过程涉及湍流过程, 湍流混合具有其特征时间尺度, 这两个特征时间尺度的比较, 会导致3种火焰行为, 即反应动力学控制、湍流混合控制、或者反应动力学和湍流混合共同控制的燃烧或抑燃过程。

4.3 熄火

考虑湍流混合作用的燃烧, 当 τ_{mix}/τ_{res} 固定, 驻留时间 τ_{res} 减小到某一值时, 化学反应不能维持, 全局发生熄火; 同样, 当 τ_{res} 固定而 τ_{mix} 增加, 由于不能充分混合, 也将发生全局熄火. 图9(a,b)为针对火焰B的温度与火焰诊断重要自由基H的模拟结果, τ_{mix}/τ_{res} 固定为0.1, τ_{res} 分别取0.005, 0.001, 0.0002. 可以发现, 随着 τ_{res} 值减小, 火焰温度和H浓度下降很快, 当 $\tau_{res}=0.0002$ 时, 已发生熄火, 温度逐渐下降, 呈冷却状态, H浓度很小, 表明已没有燃烧反应. 需要指出的是, 本节所讨论的熄火的主要原因是由于燃烧过程的特征反应尺度大于 τ_{res} , 而含磷化物添加剂的抑燃作用是次要的。

由以上讨论可以看出, 实际的火焰抑制效果与众多因素有关, 在火焰抑制添加剂类型确定的情况下, 火焰抑制效果与 τ_{mix}/τ_{res} 、 τ_{res} 和火焰抑制添加量密切相关. 对火焰抑制效果的评价是一个复杂的问题, MacDonald等学者^[7]建议, 火焰抑制有效性由下式计算,

$$\text{Effectiveness}_{OH} = \frac{(\text{Total OH}_0 - \text{Total OH})}{\text{Total OH}_0} \frac{1}{\chi_P} \quad (6)$$

式中, Total OH₀ 表示无添加剂时 OH 浓度的积分值, Total OH 表示含添加剂时 OH 浓度的积分值, χ_P

表示火焰面最高温度. 考虑到湍流混合的影响, 本文建议,

$$\text{Effectiveness}_{OH} = \left[\frac{(\text{Total OH}_0 - \text{Total OH})}{\text{Total OH}_0} \frac{1}{\left(\frac{\tau_{mix}}{\tau_{res}}\right)^C} \right]_{\tau_{res}=C} \quad (7)$$

式中, C 表示常数. 上式的意义在于, 当驻留时间 τ_{res} 恒定时, 火焰抑制有效性是抑燃剂添加量和湍流混合时间 τ_{mix} 的函数。

4.4 考虑湍流混合作用的火焰抑制

图10示出等空燃比($\phi=1.0$)下, 部分含磷单个反应对OH生成速率的贡献, 以及与部分不含磷反应对OH生成速率贡献的对比. 含磷的OH生成的重要反应为

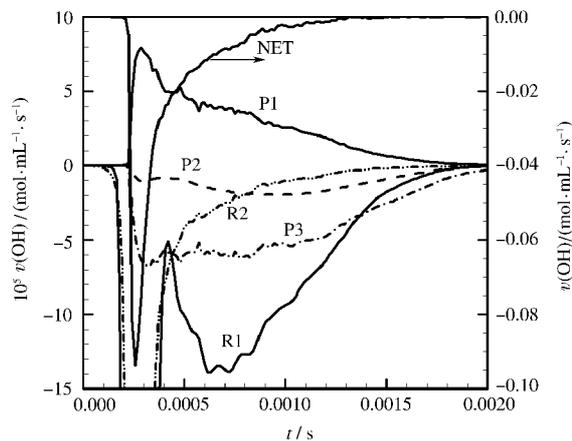
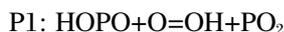


图10 火焰B中DMMP添加对OH生成速率v(OH)的影响

Fig.10 Influence of the addition of DMMP on OH production rates v(OH) in flame B

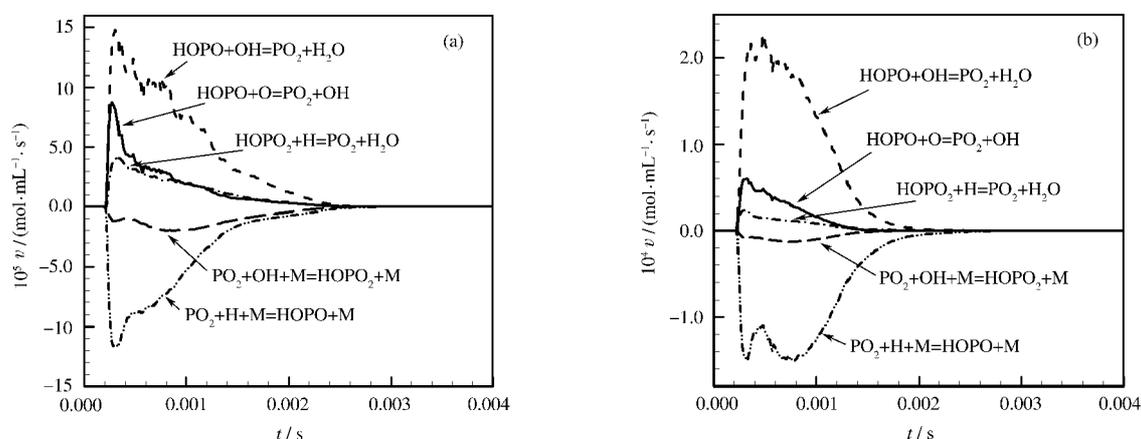


图 11 火焰 B($\varphi=0.8$)(a)和($\varphi=1.2$)(b)反应生成速率(v)随时间变化

Fig.11 Rate-of-production (v) of the key phosphorus-containing reaction in flame B ($\varphi=0.8$) (a) and ($\varphi=1.2$) (b)

此外,重要的OH消耗反应有两个,



与层流火焰不同(参见文献[8]), P3反应和P1反应的OH生成速率绝对值相当.由图10可以看出,



这两个反应极大消耗了OH.图10还示出了OH的净生成率(图中NET所示),净生成率曲线说明OH是总体消耗的.

一般会认为,由于在稀薄和富油火焰中,自由基组分生成和消耗不同,因此,两种火焰的抑制有效性会有较大差异,但事实上它们的差异并不大.为了理解磷化物在不同空燃比下的火焰抑制行为,针对火焰B,考察两种空燃比($\varphi=0.8$ 和 $\varphi=1.2$)下的抑制循环,其中最为重要的是评价包含在H和OH重组中的关键磷组分.图11(a)示出对于稀薄火焰($\varphi=0.8$),包含 PO_2 生成和消耗的关键含磷反应随时间的变化,图11(b)示出对应的富油火焰($\varphi=1.2$)情况.可以发现,对于这两种火焰, PO_2 的主要生成反应是 $\text{HOPO} + \text{OH} = \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,对于稀薄火焰这是可以想象的,因为稀薄火焰中OH有较高浓度;而对于富油火焰,由于H浓度比例会上升而OH会下降,所以一般预计 $\text{HOPO} + \text{H} = \text{PO}_2 + \text{H}_2$ 反应会起重要作用,但情况并非如此,其原因是:1)HOPO和H反应的活化能高于和OH反应的活化能;2)在磷化物添加的火焰中,实际的H浓度低,而OH浓度高,可参见图5(a,b).稀薄和富油火焰 PO_2 消耗的关键反应都是 $\text{PO}_2 + \text{H} + \text{M} = \text{HOPO} + \text{M}$,它与 $\text{HOPO} + \text{OH} = \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 形成重要的催化循环.

5 结论

磷化物作为一类新型灭火添加剂已逐渐受到重视,作者基于Korobeinichev和Twarowski等学者的工作,通过RIMP、CSP和ILDM等反应动力学分析技术,构筑了含磷化物添加剂的甲烷氧化复杂化学机理,实验证明,构筑的详细反应机理具有较好的可靠性.

应用含磷化物添加剂的甲烷氧化复杂化学,本文首次较为详细地研究了湍流混合在磷化合物火焰抑制中的作用,发现1)驻留时间 τ_{res} 恒定时, $\tau_{\text{mix}}/\tau_{\text{res}}$ 比值越小,火焰抑制效果越好,说明湍流混合对火焰结构有较大影响,因此,层流燃烧结果不能评价抑燃剂的实际使用效果,本文建议了新的考虑湍流混合作用的有效性评价公式;2)当 $\tau_{\text{mix}}/\tau_{\text{res}}$ 固定,驻留时间 τ_{res} 减小到某一值时,化学反应不能维持,全局将发生熄火现象,这与抑燃剂无关;3)与层流火焰不同,重要的OH消耗反应($\text{HOPO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_2$)和重要的OH生成反应($\text{HOPO} + \text{O} = \text{OH} + \text{PO}_2$)的OH生成速率绝对值相当;4)磷化物添加剂对稀薄和富油火焰的抑制有效性差异不大.

References

- MacDonald, M. A.; Jayaweera, T. M.; Fisher, E. M.; Gouldin, F. C. *Combust. Flame*, **1999**, *116*(1-2): 166
- Jia, E. S.; Laurendeau, N. M. *Combust. Flame*, **2004**, *136*(1-2): 16
- Twarowski, A. *Combust. Flame*, **1993**, *94*(1-2): 91
- Twarowski, A. *Combust. Flame*, **1993**, *94*(4): 341
- Twarowski, A. *Combust. Flame*, **1995**, *102*(1-2): 41
- Korobeinichev, O. P.; Ilyin, S. B.; Mokrushin, V. V.; Shmakov, A. G. *Combust. Sci. Technol.*, **1996**, *116*(1-6): 51
- MacDonald, M. A.; Gouldin, F. C.; Fisher, E. M. *Combust. Flame*,

- 2001, **125**(4): 668
- 8 Jayaweera, T. M.; Melius, C. F.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K.; Korobeinichev, O. P.; Shvartsberg, V. M.; Shmakova, G.; Rybitskaya, I. V.; Curran, H. J. *Combust. Flame*, **2005**, **140**(1-2): 103
- 9 Cook, A. W.; Riley, J. J. *Phys. Fluids*, **1994**, **6**(8): 2868
- 10 Bilger, R. W. *Prog. Energ. Combust.*, **2000**, **26**(4-6): 367
- 11 Williams, F. A. *Prog. Energ. Combust.*, **2000**, **26**(4-6): 657
- 12 Swaminathan, N.; Bilger, R. W. *Combust. Flame*, **1999**, **116**(4): 519
- 13 Kerstein, A. R. *J. Fluid Mech.*, **1992**, **240**: 289
- 14 Echehki, T.; Kerstein, A. R.; Dreeben, T. D.; Chen J. Y. *Combust. Flame*, **2001**, **125**(3): 1083
- 15 Klimenko, A. Y.; Bilger, R. W. *Prog. Energ. Combust.*, **1999**, **25**(6): 595
- 16 Pope, S. B. *Prog. Energ. Combust.*, **1985**, **11**: 119
- 17 Ren, Z. Y.; Pope, S. B. *Combust. Flame*, **2004**, **136**(1-2): 208
- 18 Bowman, C. T.; Hanson, R. K.; Davidson, D. F.; Gardiner, W. C.; Lissianski, V.; Smith, G. P.; Golden, D. M.; Frenklach, M.; Goldenberg, M. GRI 2.11 detailed mechanism. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, Berkeley CA, USA
- 19 Jiang, Y.; Qiu, R. *Chin. Sci. Bull.*, **2005**, **50**(3): 276
- 20 Turányi, T.; Bérces, T.; Vajda, S. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1989**, **21**: 83
- 21 Turányi, T.; Györgyi, L.; Field, R. J. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 1931
- 22 Tomlin, A. S.; Pilling, M. J.; Turányi, T.; Merkin, J. H.; Brindley, J. *Combust. Flame*, **1992**, **91**(2): 107
- 23 Maas, U.; Pope, S. B. *Combust. Flame*, **1992**, **88**: 239
- 24 COSILAB, The combustion simulation laboratory. 2nd ed. <http://www.SoftPredict.com/>, KG, Bad Zwischenahn, Germany: Rotexo GmbH & Co., 2006
- 25 Subramaniam, S.; Pope, S. B. *Combust. Flame*, **1998**, **115**(4): 487