

О МЕХАНИЗМЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ И ИНГИБИРОВАНИЯ ОКИСЛЕНИЯ БОГАТЫХ ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА ОКСИДАМИ АЗОТА NO И NO₂ ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОМ САМОВОСПЛАМЕНЕНИИ

В. А. Бунев

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

Методом меченых атомов численно исследованы особенности действия добавок оксидов азота NO и NO₂ на окисление богатых смесей водорода с воздухом в условиях адиабатического самовоспламенения при низких и высоких начальных температурах и давлении 0.1 МПа. При низких температурах при добавлении NO наблюдается его взаимодействие с HO₂ с образованием NO₂, затем NO₂ взаимодействует с H с образованием NO. При добавлении NO₂ при тех же температурах имеет место двухстадийность: образующийся в реакции NO₂ + H оксид NO не участвует в реакции до тех пор, пока NO₂ практически полностью не израсходуется. В области температур 900 ÷ 1 200 К оксид NO₂ ингибирует процесс самовоспламенения за счет участия в реакции с H, приводящей к замене части сплошь разветвленной цепи H → (O, OH) → 3H на неразветвленную цепь H → OH → H. Оксид NO при низких начальных температурах эффективно промотирует окисление водорода благодаря замене неразветвленной цепи H → HO₂ → H₂O₂ → OH → H на цепь с разветвлением.

Ключевые слова: оксиды азота, ингибирование, промотирование, окисление водорода, метод меченых атомов, численное моделирование.

В работе [1] приведены данные о том, что оксид азота NO является промотором процесса самовоспламенения углеводородов, CO и водорода. Окисление метанола воздухом при давлении 1.0 МПа в диапазоне температур 700 ÷ 1 100 К также ускоряется добавками NO и NO₂ [2]. Считается [1, 2], что реакциями, увеличивающими скорость образования OH и воды H₂O, являются реакции NO + HO₂ → NO₂ + OH и CH₃OH + OH → H₂O + CH₂OH (или CH₃O), CH₃O₂ + NO → CH₃O + NO₂, NO₂ + H → NO + OH. При окислении водорода реакциями, увеличивающими скорость образования гидроксила OH и воды, будут реакции NO + HO₂ → NO₂ + OH, NO₂ + H → NO + OH, OH + H₂ → H₂O + H. Соответственно при добавлении NO в окислении водорода появляется новый канал образования OH наряду с реакцией квадратичного разветвления H + HO₂ → 2OH и реакцией разветвления H + O₂ → OH + O.

Работа выполнена при частичной поддержке интеграционного проекта СО РАН с участием НАН Украины № 60 «Комплексные междисциплинарные исследования факторов генезиса и прогноза внезапных выбросов и взрывов метана в угольных шахтах России и Украины».

Поскольку оксиды азота участвуют в реакциях с H и HO₂, то следует обратить внимание на работу [3]. В ней показано, что под пределом самовоспламенения при низких температурах окисление богатых смесей водорода с воздухом происходит в результате последовательности реакций с цепочкой превращений H → HO₂ → H₂O₂ → OH → H. При повышении начальной температуры или давления из этой последовательности выпадает вначале перекись водорода (H → HO₂ → OH → H), а затем и HO₂. Над температурным пределом самовоспламенения при дальнейшем повышении температуры осуществляется переход к известной последовательности для сплошь разветвленной цепи (в периоде индукции) H → (O, OH) → 3H. Поскольку в цикле превращений NO в NO₂ и NO₂ в NO участвует HO₂, следует ожидать, что действие этих добавок на окисление водорода при различных начальных температурах, под пределом самовоспламенения и над пределом, будет различным. Добавка NO, взаимодействуя с HO₂, сократит цепочку H → HO₂ → H₂O₂ → OH → H до H → HO₂ → OH → H. Оксид NO₂, взаимодействуя с атомом H, сократит цепочку H → HO₂ → H₂O₂ → OH → H до H → OH → H. Тем самым, обе добавки

должны привести к резкому сокращению периода индукции при температурах ниже 1000 К. При этом оксид NO_2 , сокращая цепочку до $\text{H} \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{H}$, должен ускорять реакцию окисления водорода в большей степени, чем оксид NO , сокращающий цепочку до $\text{H} \rightarrow \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{H}$. Однако экспериментальные данные, приведенные в [4], показывают, что добавки NO более эффективны в уменьшении периода индукции самовоспламенения водородовоздушных смесей при низких температурах. Это явное противоречие, которое можно разрешить, исследовав численными методами детали воздействия добавок оксидов азота или их смесей на окисление водорода.

Цель работы — исследование особенностей механизма действия добавок оксидов NO и NO_2 на окисление богатых смесей водорода с воздухом в условиях адиабатического самовоспламенения методом меченых атомов в численном моделировании.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численное моделирование процессов горения, в том числе и самовоспламенения, позволяет применить метод меченых атомов [5]. В этом методе можно использовать метку не только в виде изотопа, но и меченый атом с теми же физическими и химическими характеристиками, что и немеченый атом.

Численное моделирование процесса самовоспламенения смесей водород/ $\text{NO}(\text{NO}_2)$ /воздух проводилось с помощью пакета программ [6] и кинетической схемы GRI Mech-3.0 [7]. Механизм GRI Mech-3.0 по сравнению с другими предложенными кинетическими механизмами окисления метана или водорода более доступен для модификации, связанной с помещением метки на атоме кислорода в молекуле оксида азота. Примеры, приведенные в [7], показывают, что азотный блок достаточно хорошо описывает экспериментальные данные для NO в условиях волнового распространения пламени и детонации для различных смесей метана, этана, водорода в широком диапазоне составов и начальных условий по температуре, давлению. Как показало предварительное моделирование, механизм Коннова [8] приводит к значениям периодов индукции, близким к значениям, полученным с помощью механизма GRI Mech-3.0. Следует отметить, что предложенные к настоящему времени кинетические механизмы не являются совершенными.

Например, в работе [8] утверждается, что механизм Коннова хорошо описывает структуру пламени в бедных и оклостехиометрических смесях водорода с добавками NO или NH_3 и недостаточно хорошо в богатых смесях. Однако в работе [9] этот же механизм Коннова хорошо описывает нормальную скорость в богатых смесях $\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$, но плохо согласуется с экспериментальными данными в бедных смесях. В той же работе [9] для более низкого давления механизм Коннова выглядит неплохо и для бедных смесей.

Из схемы GRI Mech-3.0 были удалены все реакции с участием углеродсодержащих компонентов. Для исследования роли добавок NO и NO_2 в данной работе применялся метод меченых атомов в численном моделировании. Метка помещалась на молекулы NO (или NO_2). Вместо NO рассматривалась молекула NR . Символ кислорода O в молекуле NO заменялся символом кислорода R . Атом кислорода R имеет те же химические и физические свойства, что и атом кислорода O . Модифицированная схема реакций содержит 230 реакций для 33 частиц. Из кинетической схемы GRI Mech-3.0 были взяты только реакции окисления водорода и блок реакций с участием азотсодержащих соединений. Модифицированная таким образом кинетическая схема GRI Mech-3.0 позволяет исследовать методом меченых атомов в численном моделировании особенности влияния добавок NO и NO_2 на окисление водорода в условиях самовоспламенения или распространения ламинарного плоского пламени.

Модифицированная кинетическая схема была протестирована сопоставлением с расчетами нормальной скорости распространения пламени и периодов индукции самовоспламенения с использованием сокращенной и исходной схемы GRI Mech-3.0. Проведено сравнение данных для нормальных скоростей, профилей температуры, концентраций конечных продуктов и активных радикалов, полученных расчетами по схеме GRI Mech-3.0 и модифицированной схеме. Анализ результатов моделирования показал хорошее совпадение периодов индукции самовоспламенения и нормальных скоростей распространения пламени, температурных и концентрационных профилей для H_2O и активных частиц. Из этого можно сделать вывод о том, что модифицированная схема для моделирования не содержит ошибок и ее можно использовать для исследования процессов го-

рения смесей водорода с воздухом и с добавками NO или NO₂. Тестирование проводилось для того, чтобы выяснить, есть ли в модифицированной схеме какие-либо ошибки в константах и термоданных. Сравнивались нормальные скорости пламени, профили концентраций во фронте пламени, в том числе и для активных центров, времена индукции, временные зависимости концентраций для самовоспламенения. Для волнового процесса получить одинаковые «точные» данные невозможно в силу того, что трудно выполнить одинаковые условия по GRAD и CURV. Число точек на базе интегрирования получалось разным. Поэтому результаты для волнового процесса немного различались, но согласование было хорошим. Абсолютного совпадения здесь не может быть. Кроме того, некоторые константы скоростей реакций частиц с меткой были получены из исходных констант делением на некоторое число с округлением. Это также вносило некоторую неточность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования была выбрана богатая смесь 55 % H₂ + воздух, поскольку экспериментально показано [10], что оксид NO ингибирует именно богатые смеси водорода, а в бедных его влияние минимально. Кроме того, результаты, полученные в [3], относятся к богатым смесям водорода.

Период индукции определялся как время, в течение которого температура поднималась на 400 К выше начальной. Добавление NR, NR₂ или смеси (NR + NO₂) осуществлялось при постоянной концентрации водорода. На рис. 1 приведены зависимости периода индукции самовоспламенения от начальной температуры для смесей водорода без добавок оксидов азота и с добавками 1 % NR и 1 % NR₂. Характер влияния оксидов азота на период индукции соответствует экспериментальным данным, полученным для стехиометрических смесей водорода с кислородом за отраженными ударными волнами при давлениях 0.027 ÷ 0.2 МПа в диапазоне температур $T_0 = 800 \div 1500$ К [4]. Следует отметить, что наибольшим промотирующим эффектом обладает оксид азота NR. Во всем диапазоне температур ниже 1000 К при добавке 1 % NR наблюдается уменьшение периода индукции на несколько порядков. Например, при начальной температуре 800 К значение периода индукции уменьшается с 8 до

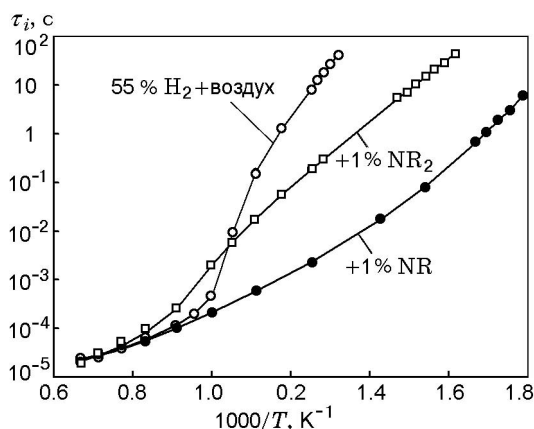


Рис. 1. Зависимость периода индукции самовоспламенения смесей 55 % H₂ + 1 % NR (1 % NR₂) + воздух от начальной температуры при давлении 0.1 МПа

10⁻³ с. Промотирование оксидом азота NR₂ менее эффективно по сравнению с NR. Для той же температуры 800 К период индукции уменьшается до 10⁻¹ с. Кроме того, в диапазоне температур 950 ÷ 1370 К при добавлении 1 % NR₂ наблюдается ингибирование, период индукции увеличивается.

Добавление оксидов концентрацией 1 % выбрано потому, что при этой концентрации достигается наибольшее уменьшение периода индукции (рис. 2). При росте концентрации оксидов период индукции увеличивается, что также согласуется с данными, приведенными в [4]. При повышении концентрации сверх 1 % влияние добавок становится слабее.

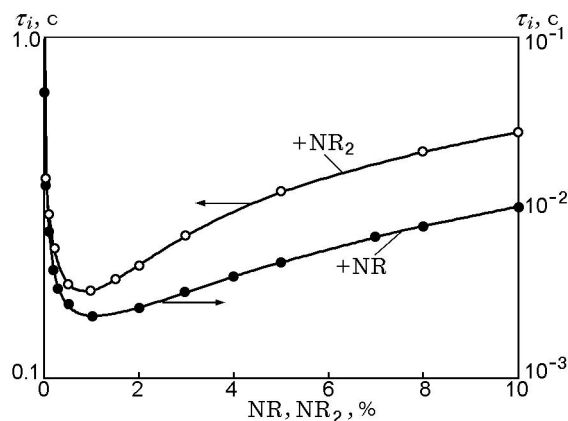


Рис. 2. Зависимость периода индукции самовоспламенения смесей 55 % H₂ + NR (NR₂) + воздух от концентрации оксидов азота при давлении 0.1 МПа и $T_0 = 800$ К

Рассмотрим особенности механизма влияния оксидов азота на самовоспламенение в области низких температур — в области, где большую роль играет образование HO_2 и имеет место звено цепи $\text{H} \rightarrow \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{H}$ ($T_0 = 800 \text{ K}$). На рис. 3 приведены зависимости молярных концентраций NR , H_2R и NRO от температуры во время самовоспламенения смеси с добавкой 1% NR . Видно, что исходная концентрация NR уменьшается приблизительно на 40% в диапазоне текущих температур $800 \div 1000 \text{ K}$. При более высоких температурах (до 1900 K) концентрация NR практически не меняется. Меченый атом кислорода из оксида азота уходит в воду H_2R с меченым атомом кислорода. Количество образовавшейся меченой воды соответствует убыли меченого оксида азота. При этом концентрации NRO и NR_2 при температурах выше 1000 K близки к нулю. Другими словами, при уменьшении концентрации исходного оксида NR во время процесса образуется в основном вода H_2R . Важно отметить, что оксид азота NRO с одной меткой и оксид азота NR_2 с двумя метками появляются во время уменьшения концентрации NR в диапазоне температур $800 \div 1000 \text{ K}$. Отсюда следует, что NR_2 участвует в реакциях совместно с NR и его концентрация уменьшается практически до нуля, когда концентрация NR уже не зависит от текущей температуры.

При добавлении NO_2 (NR_2 в нашем случае) эта добавка полностью исчезает уже в диапазоне температур $800 \div 870 \text{ K}$ (рис. 4). Вместо NR_2 образуются NR и H_2R . Общее количество меченого атома кислорода R в этих

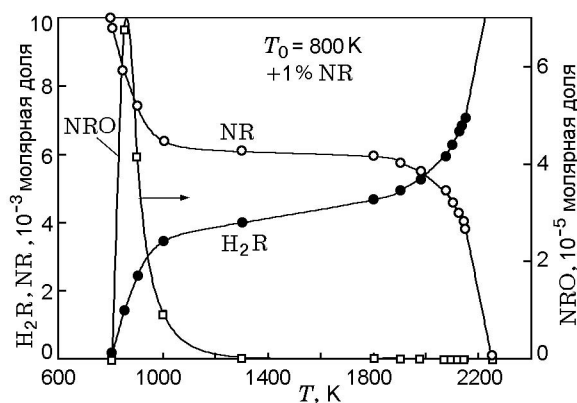


Рис. 3. Профили концентрации NR , NRO , H_2R в условиях самовоспламенения смеси 55% H_2 + 1% NR + воздух при давлении 0.1 МПа и $T_0 = 800 \text{ K}$

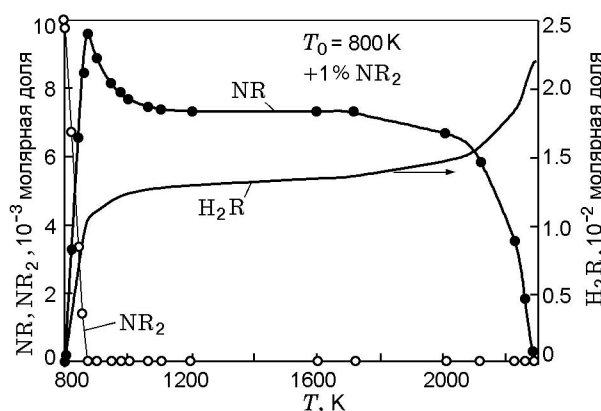


Рис. 4. Профили концентрации NR , NR_2 , H_2R в условиях самовоспламенения смеси 55% H_2 + 1% NR_2 + воздух при давлении 0.1 МПа и $T_0 = 800 \text{ K}$

веществах практически равно исходной концентрации в оксиде азота NR_2 . При температурах выше 870 K в реакциях участвует уже не NR_2 , а NR . При достижении температурой значения $\approx 1000 \text{ K}$ концентрация воды H_2R достигает промежуточного постоянного значения. При этом воды H_2R образуется раза в три больше, чем при добавке 1% NR . Концентрация NR становится максимальной при температуре 870 K , и при этом значении температуры концентрация NR_2 практически равна нулю. Далее до 1000 K концентрация NR падает до своего промежуточного постоянного значения. Таким образом, действие добавки NR_2 можно разделить на два этапа: первый этап до температуры 870 K , а второй — выше 870 K . Как показано в [11], в волне детонации по бедной или богатой смеси $\text{H}_2/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ вначале N_2O_4 полностью распадается с образованием NO_2 , затем через некоторый промежуток времени, в течение которого концентрация NO_2 остается практически постоянной, NO_2 полностью превращается в NO . Затем через некоторый промежуток времени, в течение которого концентрация NO сохраняется практически постоянной, NO реагирует с образованием воды и азота. Соответственно, в зависимости температуры от времени имеется ступенька, интервал времени, в котором температура практически не растет, а NO не расходуется. Двухстадийность наблюдалась и в [12] для пламени в стехиометрической смеси H_2/NO_2 . На первой стадии температура во фронте пламени достигала значения 1823 K , хотя расчетная температура

этого пламени должна быть 3 206 К.

Как уже упоминалось, при добавлении оксидов азота при низких температурах из цепочки $H \rightarrow HO_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow OH \rightarrow H$ выпадает H_2O_2 . На рис. 5 приведены зависимости концентрации H_2O_2 от текущей температуры для трех случаев: без добавки оксидов, с добавкой NR и с добавкой NR_2 . Добавление 1 % оксидов азота снижает концентрацию H_2O_2 — на 3–4 порядка. Добавка NR_2 эффективнее сокращает концентрацию H_2O_2 . При температурах выше 870 К ее эффективность уменьшается. Это связано с тем, что к этому моменту оксид азота NO_2 практически полностью исчезает с образованием NO . До температуры 870 К оксид NO_2 препятствует образованию HO_2 за счет быстрой реакции $H + NO_2 \rightarrow OH + NO$. Поэтому образующийся оксид NO практически не участвует в реакциях с HO_2 . В диапазоне 870 ÷ 930 К происходит накопление радикала HO_2 , и NO при более высоких температурах может полностью проявить свои возможности в реакции $NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$.

Анализ результатов численного моделирования показывает, что при добавлении 1 % NR профиль HO_2 ($HO_2 + HR_2 + HRO$) незначительно отличается от профиля HO_2 без добавки, поскольку NR не препятствует образованию HO_2 в реакции $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$. Однако добавление NR_2 приводит к уменьшению суммарной концентрации $HO_2 + HR_2 + HRO$ в диапазоне температур 800 ÷ 870 К

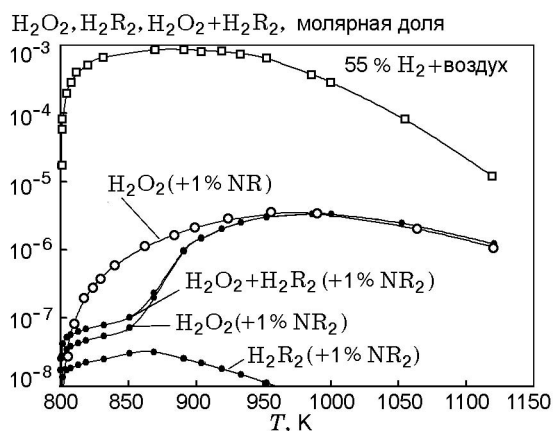


Рис. 5. Молярные доли H_2O_2 , $H_2O_2 + H_2R_2$, H_2R_2 в зависимости от текущей температуры в условиях самовоспламенения смесей 55 % H_2 + воздух, 55 % H_2 + 1 % NR (1 % NR_2) + воздух при давлении 0.1 МПа и $T_0 = 800$ К

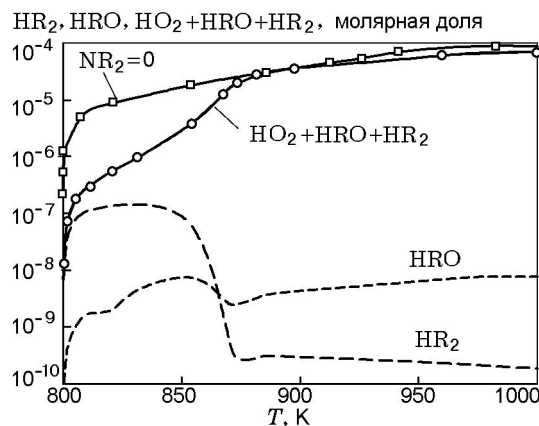


Рис. 6. Молярные доли HR_2 , HRO и $HR_2 + HRO + HO_2$ в зависимости от текущей температуры в условиях самовоспламенения смеси 55 % H_2 + 1 % NR_2 + воздух при давлении 0.1 МПа и $T_0 = 800$ К

(рис. 6). При этом основным компонентом в концентрации радикалов $HO_2 + HR_2 + HRO$ является HO_2 без метки. Отсюда следует, что промотирующий эффект добавок NO_2 связан с тем, что звено цепи $H \rightarrow HO_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow OH \rightarrow H$ в превращении водорода сокращается до звена цепи $H \rightarrow OH \rightarrow H$. Сокращение звена цепи, естественно, сокращает период индукции. Добавка NR_2 препятствует образованию HO_2 в реакции $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ за счет более быстрой реакции $H + NO_2 \rightarrow OH + NO$. Соответственно, участие оксида азота NR в реакции с HO_2 и цикличность превращений NR в NR и далее NR в NR_2 на начальном этапе самовоспламенения в этом случае исключены или существенно ограничены.

Уменьшение периода индукции на три порядка, естественно, связано с тем, что при добавлении оксидов азота концентрации активных частиц H , OH увеличиваются уже при небольших разогревах. На рис. 7 представлены зависимости молярной концентрации атома водорода от текущей температуры. Видно, что при добавлении NR концентрация H становится большой уже при температуре, превышающей начальную температуру на 10 ÷ 20 К. Влияние добавок NR на профиль H заканчивается при температуре ≈ 1000 К. К этому моменту концентрация образовавшейся воды H_2R достигает промежуточного постоянного значения. Гидроксил OH также достигает значительных концентраций при существенно более низких температурах (рис. 8). Без добавки

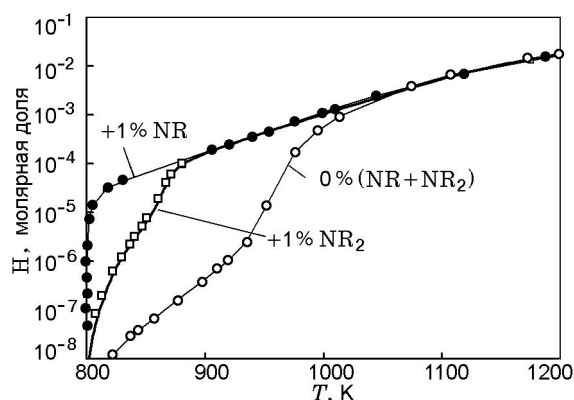


Рис. 7. Молярная доля H в зависимости от текущей температуры в условиях самовоспламенения смеси 55 % H_2 + 1 % NR_2 (1 % NR) + воздух при давлении 0.1 МПа и $T_0 = 800$ К

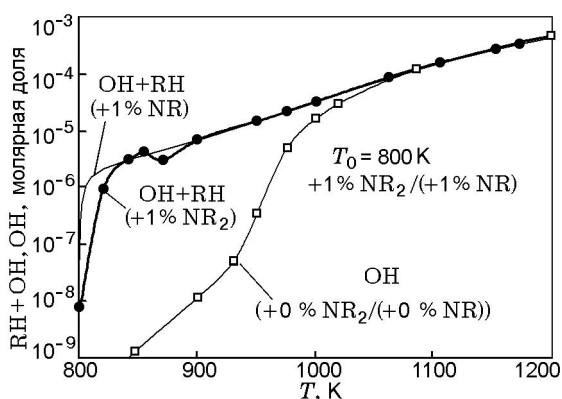


Рис. 8. Молярные доли OH, OH + RH в зависимости от текущей температуры в условиях самовоспламенения смеси 55 % H_2 + 1 % NR_2 (1 % NR) + воздух при давлении 0.1 МПа и $T_0 = 800$ К

1 % NR концентрация OH такая же, как и с добавкой при температуре почти на 200 К выше. К этому моменту концентрация образовавшейся воды H_2O также достигает промежуточного постоянного значения. Рост концентрации активных частиц H и OH при низких разогревах можно объяснить следующим образом. Без добавок оксидов азота образующийся в реакциях атом H переходит затем в форму NO_2 и H_2O_2 , увеличивая тем самым время между моментом появления атома H и моментом образования конечного продукта H_2O . Добавки оксидов азота убирают из общего времени время жизни атома H в форме H_2O_2 в случае NO или время жизни атома H в форме NO_2 и H_2O_2 в случае NO_2 . При этом, естественно, концентрация H будет

выше по сравнению с данными для смеси водорода с воздухом без добавок оксидов азота.

Действие NR_2 естественным образом отразится на профиле активных частиц. На рис. 7 приведен профиль для атома H. Видно, что профиль H при добавке NR_2 в диапазоне 800 ÷ 870 К отличается от профиля H с добавкой NR. При этом концентрация H в указанном диапазоне температур существенно ниже концентрации H с добавкой NR. Соответственно, промотирующий эффект добавки NR_2 существенно ниже по сравнению с эффектом при добавке NR. Двухэтапный механизм действия добавки NR_2 отражается и на профиле гидроксила. Если при добавлении NR концентрация гидроксила достигает достаточно больших значений при температуре 810 ÷ 820 К, то при добавке NR_2 этот уровень достигается при 850 ÷ 870 К. Существенное различие заключается в том, что в диапазоне температур 800 ÷ 870 К при добавке NR образуется в основном гидроксил OH без метки (см. рис. 5), а при добавке NR_2 основной компонент концентрации гидроксила состоит из гидроксила с меткой RH.

На рис. 9 приведены зависимости концентраций NR, NO_2 , H_2O , NO от текущей температуры в случае самовоспламенения смеси воздуха с 55 % H_2 , содержащей добавку 1 % смеси NR и NO_2 в соотношении $NR/(NR + NO_2) = 0.2$. В этом случае метка находится только на молекуле NR и отсутствует на молекуле NO_2 . Это позволяет узнать, участвуют ли одновременно оба оксида в реакциях на начальной ста-

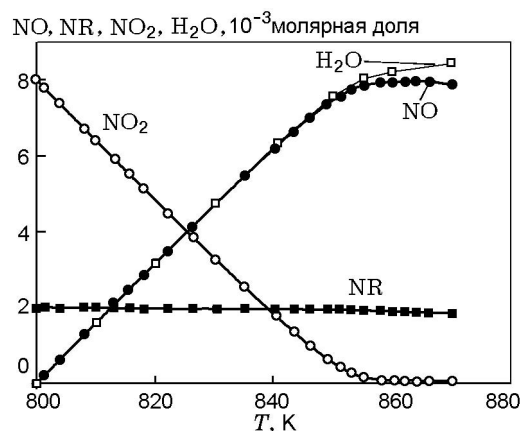
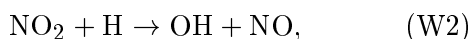
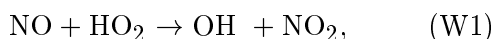


Рис. 9. Молярные доли NO_2 , NR, NO, H_2O в зависимости от текущей температуры в условиях самовоспламенения смеси 55 % H_2 + 0.8 % NO_2 + 0.2 % NR + воздух при давлении 0.1 МПа и $T_0 = 800$ К

дии самовоспламенения. Видно, что NR практически не расходуется в диапазоне температур $800 \div 850$ К, когда NO_2 принимает участие в реакциях с атомом H и концентрация NO_2 уменьшается до нуля. Оксид NR и оксид NO, образующийся в реакции $\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$, начинают участвовать в реакциях с радикалом HO_2 по мере увеличения его концентрации после полного расходования NO_2 , когда исчезает препятствие в образовании частицы HO_2 . Соответственно при температурах выше 850 К начинает также расти концентрация H_2O_2 (см. рис. 5). Таким образом, меньшая эффективность промотирования добавками NO_2 связана с неучастием оксида NO, образующегося в реакции $\text{NO}_2 + \text{H}$, на начальных этапах самовоспламенения.

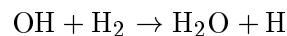
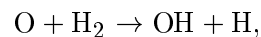
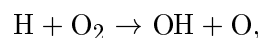
В случае добавок оксида азота NR нет препятствий для образования HO_2 . Поэтому реакция $\text{NR} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NRO} + \text{OH}$ приводит к образованию NRO. Оксид азота NRO реагирует с атомом H с образованием либо NR, либо NO. В этом случае имеет место цикличность превращений NR в NR_2 и NR_2 в NR. Она определяет высокую эффективность промотирования окисления водорода добавками NO при низких температурах. В самом деле, совокупность реакций



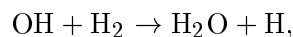
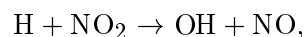
благодаря которым из двух частиц H и HO_2 образуются два гидроксила и, соответственно, два атома H в реакции $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, является аналогом реакции квадратичного разветвления $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$. Это следует из того, что в случае добавок NO отношение (W1)/(W2) равно $0.996 \div 0.954$ в диапазоне текущих температур $800 \div 1000$ К. Указанная выше совокупность реакций является примером регенеративного промотирования. Благодаря этим реакциям в неразветвленной цепи $\text{H} \rightarrow \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{H}$ при добавлении оксида NO появляется разветвление. В отличие от NO добавление оксида NO_2 не приводит к разветвлению до тех пор, пока он практически полностью не израсходуется. Именно поэтому оксид NO более эффективен в понижении периодов индукции при низких температурах по сравнению с NO_2 .

В области высоких температур добавки NO в количестве 1 % обладают слабым про-

мотирующим эффектом. Так, при температуре 1500 К период индукции самовоспламенения смеси без добавок оксида азота равен $2.38 \cdot 10^{-5}$ с, при добавке 1 % NR — $2.32 \cdot 10^{-5}$ с. В отличие от NO добавки NO_2 в диапазоне начальных температур $900 \div 1200$ К ингибируют процесс. Период индукции увеличивается по сравнению с периодами в случае самовоспламенения без добавок NO_2 . Это связано с тем, что в этом диапазоне температур радикал HO_2 образуется в существенно более низких концентрациях, чем при низких температурах. Поэтому NO практически не участвует в реакции $\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$. А оксид NO_2 участвует в реакции $\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$. Это означает, что в этом диапазоне температур имеет место конкуренция путей превращения по цепочке $\text{H} \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{H}$, в которой участвует NO_2 , и по цепочке $\text{H} \rightarrow (\text{OH}, \text{O}) \rightarrow 3\text{H}$, известной последовательности для сплошь разветвленной цепи. Участие NO_2 в реакциях с H приводит к замене части сплошь разветвленных цепей



на неразветвленные цепи



что приводит к ингибированию процесса самовоспламенения смеси водорода с воздухом в области начальных температур $900 \div 1200$ К.

Таким образом, анализ результатов, полученных методом меченых атомов в численном моделировании, показывает, что добавки NO и NO_2 действуют по-разному при низких температурах в условиях самовоспламенения богатой смеси водорода с воздухом. Отличие заключается в том, что оксид азота NO_2 полностью исчезает в области температур $800 \div 870$ К, в которой образующийся (в реакции $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$) оксид NO практически не участвует в реакциях. При достижении более высоких температур в реакциях участвуют оба оксида. Кроме того, для NO_2 имеется диапазон начальных температур, в котором эта добавка ингибирует процесс самовоспламенения богатых смесей водорода с воздухом, в то время как добавка NO во всем диапазоне температур

прототирует этот процесс. Цикличность превращений NO в NO₂ и NO₂ в NO реализуется по-разному. Если для добавки оксида азота NO цикличность имеет место в самом начале процесса и далее, то в случае добавки NO₂ в самом начале процесса происходит превращение ее в NO, но цикличность отсутствует. Она появляется только после практически полного превращения NO₂ в NO. Действие NO при низких начальных температурах более эффективно благодаря замене неразветвленной цепи $H \rightarrow NO_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow OH \rightarrow H$ на цепь с разветвлением, аналогичным квадратичному разветвлению $H + NO_2 \rightarrow 2OH$.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Konnov A. A., Zhu J. N., Bromly J. H., Zhang D.** The effect of NO and NO₂ on the partial oxidation of methane: experiments and modeling // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30. — P. 1093–1100.
2. **Dayma G., Ali K. H., Dagaut Ph.** Experimental and detailed kinetic modeling study of the high pressure oxidation of methanol sensitized by nitric oxide and nitrogen dioxide // Proc. Combust. Inst. — 2007. — V. 31. — P. 411–418.
3. **Бабушок В. И., Крахтинова Т. В., Бабкин В. С.** Структура предела цепочно-теплого самовоспламенения // Кинетика и катализ. — 1984. — Т. 25, № 1. — С. 5–12.
4. **Заманский В. М., Борисов А. А.** Механизм и промотирование самовоспламенения перспективных топлив // Итоги науки. Сер. Кинетика. Катализ. — М.: ВИНТИ, 1989. — Т. 19.
5. **Бунев В. А., Бакланов А. В., Намятов И. Г., Замащиков В. В., Бабкин В. С.** Метод меченых атомов в численном моделировании процессов горения // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 6. — С. 3–12.
6. **Lutz A. E., Kee R. J., Miller J. A.** Senkin: a fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis // Sandia National Laboratories. — Report N SAND87-8248. — 1988.
7. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C., Jr., Lissianski V. V., Qin Z.** GRI Mech 3.0 (1999). — http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
8. **Shmakov A. G., Korobeinichev O. P., Rybitskaya I. V., Chernov A. A., Knyazkov D. A., Bolshova T. A., Konnov A. A.** Formation and consumption of NO in H₂ + O₂ + N₂ flames doped with NO or NH₃ at atmospheric pressure // Combust. and Flame. — 2010. — V. 157. — P. 556–565.
9. **Mével R., Lafosse F., Chaumeix N., Dupre G., Paillard C.-E.** Flame speed measurement in H₂—N₂O—Ar mixtures // Proc. Europ. Combust. Meeting. — 2009.
10. **Scott F. E., Van Dolah R. W., Zabetakis M. G.** Flammability characteristics of the system H₂—NO—N₂O — air // Proc. Combust. Inst. — 1957. — V. 6. — P. 540–545.
11. **Joubert F., Desbordes D., Presles H.-N.** Detonation cellular structure in NO₂/N₂O₄ — fuel gaseous mixtures // Combust. and Flame. — 2008. — V. 152. — P. 482–495.
12. **Parker W. G., Wolfhard H. G.** Some characteristics of flames supported by NO and NO₂ // Proc. Combust. Inst. — 1953. — V. 4. — P. 420–428.

*Поступила в редакцию 13/XI 2009 г.,
в окончательном варианте — 22/VII 2010 г.*