

О РОЛИ ДИФФУЗИИ АТОМА ВОДОРОДА ПРИ ИНГИБИРОВАНИИ ПЛАМЕНИ ВОДОРОДА

В. А. Бунев

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

Приведены данные численного моделирования распространения ламинарного пламени богатой гомогенной смеси водород — воздух с добавкой пропилена. Показано, что добавление малых количеств пропилена приводит к уменьшению концентраций HO_2 и OH в низкотемпературной зоне фронта пламени, что эффективно снижает нормальную скорость пламени. Во фронте пламени пропилен расходуется полностью с образованием CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , H_2 и H_2O , а водород преимущественно не окисляется по сравнению с пропиленом.

Ключевые слова: ингибирование, пламя водорода, диффузия радикалов, квадратичное разветвление.

Известно [1–3], что эффективность тормозящего действия малых добавок ингибиторов на горение водородовоздушных смесей определяется их способностью обрывать реакционные цепи процесса окисления водорода. Эта способность зависит от природы функциональных групп в молекуле ингибитора [1]. Очевидно также, что действие ингибитора на процесс распространения пламени является сложным. С одной стороны, при наличии ингибитора в смеси максимальная концентрация активных центров во фронте пламени падает. С другой стороны, реакции с участием ингибитора могут проходить с выделением тепла. И в-третьих, реализуется эффект разбавления смеси, изменяется коэффициент теплопроводности, коэффициенты диффузии, теплоемкость. Выделить вклад того или иного механизма воздействия не всегда удается. В [4] предлагается способ оценки воздействия ингибитора на дефлаграционный или детонационный процесс распространения пламени, для чего вводится понятие глубины ингибирования. Этот параметр характеризует максимальную способность ингибитора как химического агента, действующего только на концентрацию активных центров. Глубина ингибирования для разных ингибиторов разная. Для пламени водорода с воздухом оказалось, что глубина ингибирования метилового, этилового и изопропилового спиртов одна и та же. Это означает,

что как химические агенты, влияющие на процесс разветвления активных центров, эти спирты действуют одинаково. Однако как источники дополнительного тепла они разные. Наиболее активным в этом отношении является изопропиловый спирт. Пропан и изооктан имеют также одинаковую глубину ингибирования, хотя их молекулярные массы существенно отличаются. Этилен, имеющий двойную связь, как химический агент действует на пламя водорода более эффективно, хотя как источник дополнительного тепла действует на уровне азота, инертного разбавителя [4]. Данные, приведенные в [4], подтверждают вывод, сделанный в [1] относительно роли структуры ингибитора в эффективности ингибитора как химического агента. Теплофизический фактор действия ингибитора (выделение или поглощение тепла, изменение коэффициентов теплопроводности и диффузии, изменение теплоемкости) также зависит от строения молекулы.

Обычно предполагается, что реакция ингибитора с активными центрами происходит по всей зоне фронта. Атом H , поступающий в низкотемпературную зону за счет диффузионного процесса, может реагировать не только с молекулой O_2 с образованием HO_2 , но и с молекулой ингибитора с образованием менее активных радикалов без квадратичного разветвления. Другими словами, существенное уменьшение нормальной скорости распространения пламени, наблюдаемое при добавлении ингибитора в смеси водорода с воздухом, может быть связано с реакциями ингибитора уже в низкотемпературной зоне фронта пламени.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32357) и по программе фундаментальных исследований РАН № 26 «Водородная энергетика».

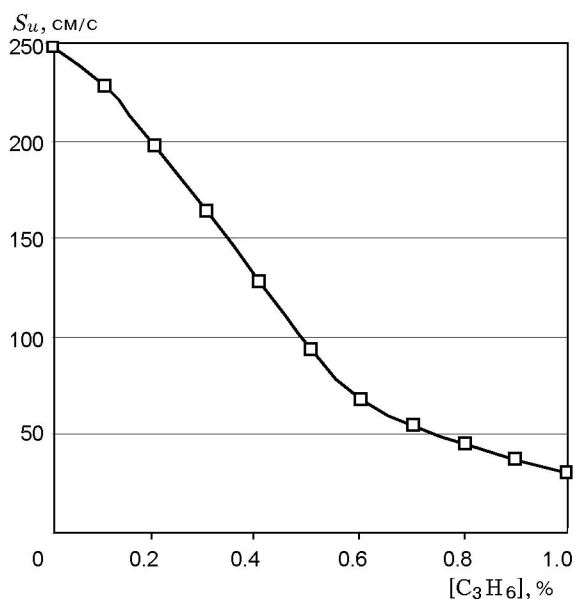


Рис. 1. Зависимость нормальной скорости распространения пламени в смесях 55 % H_2 + воздух от концентрации пропилена в исходной смеси

Цель настоящей работы — исследование численными методами роли диффузии атомов водорода на условия развития цепной лавины в низкотемпературной зоне плоского одномерного богатого пламени водорода в присутствии ингибирующих добавок углеводорода.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

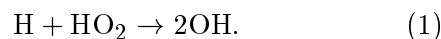
Скорость свободного распространения плоского пламени по смесям водород — воздух с добавками пропилена рассчитывалась с использованием пакета программ [5, 6] и кинетической схемы [7]. На расстоянии $X = 0.05$ см температура во фронте пламени равнялась 400 К. Холодная и горячая границы находились в координатах -8 и 40 см соответственно. Точность расчета задавалась величиной, характеризующей разницу между последней и предпоследней итерациями. Во всех расчетах эта величина равнялась 10^{-4} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость нормальной скорости распространения пламени в смесях 55 % H_2 с воздухом от концентрации пропилена. Концентрация H_2 в смесях с добавками всегда принималась равной 55 %. Видно,

что малые добавки пропилена эффективно понижают нормальную скорость распространения пламени S_u . Добавка 1 % пропилена снижает S_u почти на порядок, с 247.6 до 30.59 см/с. В [1–3] это понижение связывают с эффективным уменьшением концентрации активных центров за счет их реакции с добавленным ингибитором.

В работе [8] приведены профили концентрации ОН (зависимости концентрации ОН от текущей температуры во фронте пламени) для богатых смесей водорода с воздухом. Для начальных концентраций водорода 55, 59, 65, 70 и 75 % профиль ОН имеет, по крайней мере, два максимума. Один из них расположен в низкотемпературной зоне, и его значение сравнимо со значением максимальной концентрации ОН в высокотемпературной зоне. Данные численного моделирования показывают, что существование первого максимума в низкотемпературной зоне обусловлено диффузией атома Н из высокотемпературной зоны в низкотемпературную, образованием в этой области HO_2 и протеканием здесь же квадратичного разветвления с образованием двух радикалов ОН:



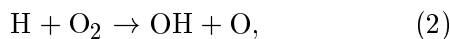
Разветвление цепей в пламени играет существенную роль. Именно поэтому во фронте пламени водородных смесей концентрации ОН, Н и О достаточно велики. С другой стороны, атом Н очень подвижен, его коэффициент диффузии существенно больше, чем у других компонентов, в том числе О, ОН, HO_2 и H_2O_2 . Поэтому атом Н диффундирует в низкотемпературную зону пламени. Поток атомов Н в низкотемпературную зону, таким образом, не заканчивается реакцией обрыва цепей с образованием HO_2 . Пришедшие в низкотемпературную зону два атома Н дают две частицы ОН (если учесть, что реакция рекомбинации идет с меньшей скоростью по сравнению с реакцией образования HO_2). Уже в низкотемпературной области может образоваться конечный продукт H_2O в реакции с участием ОН. Другими словами, уже в низкотемпературной зоне появляются активные центры Н, ОН, О и радикал HO_2 . Все эти активные центры могут участвовать в реакции с добавленным ингибитором, в частности с пропиленом. Участие ингибитора в этих реакциях может существенно изменить состав продуктов во всех сечениях фронта пламени.

В [8] приведены профили концентрации

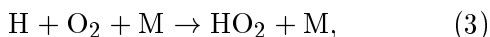
ОН в пламени 55 % H_2 с добавками пропилена. Видно, что при увеличении количества ингибитора профиль деформируется, первый максимум уменьшается быстрее второго и полностью исчезает при объемной концентрации пропилена 0.5 ÷ 0.6 %. При этих концентрациях нормальная скорость пламени уменьшается в три раза. Такое резкое уменьшение S_u , по-видимому, связано с тем, что при добавлении ингибитора снижается максимальная концентрация HO_2 и существенно снижается концентрация ОН в низкотемпературной области фронта пламени. На фоне уменьшения значения второго максимума ОН происходит его смещение в область более высоких температур. Это связано с тем, что коэффициент разветвления

$$\varphi = 2K_2(O_2) - K_3(M)(O_2) + K_1(HO_2) - K_4(I),$$

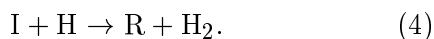
отрицательный в области низких температур, становится положительным при все более высоких температурах в результате увеличения скорости обрыва цепи на ингибиторе при увеличении его концентрации. Здесь K_2 — константа скорости реакции разветвления



K_3 — константа скорости реакции обрыва цепей



K_1 — константа скорости реакции квадратичного разветвления, K_4 — константа скорости реакции обрыва цепей с участием ингибитора I (R — менее активный радикал)



Добавление пропилена приводит к уменьшению максимальной концентрации HO_2 и H_2O_2 . При концентрациях пропилена 0.5 ÷ 0.6 % максимумы HO_2 и H_2O_2 достигают минимального значения и при дальнейшем увеличении концентрации пропилена практически не меняются (рис. 2–4). В какой-то мере это подтверждает гипотезу о том, что действие ингибитора обладает насыщающим эффектом [4]. В данном конкретном случае достаточно добавить в исходную смесь 0.5 ÷ 0.6 % пропилена, чтобы достичь насыщающего эффекта. Этот вывод согласуется с данными рис. 1, на котором при этих значениях концентрации пропилена наблюдается значительное уменьшение

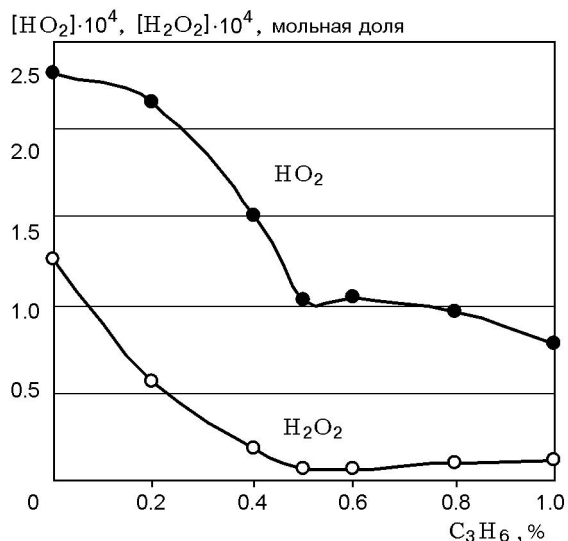


Рис. 2. Зависимость максимальных значений концентраций HO_2 и H_2O_2 в пламени 55 % H_2 + воздух от объемной концентрации пропилена

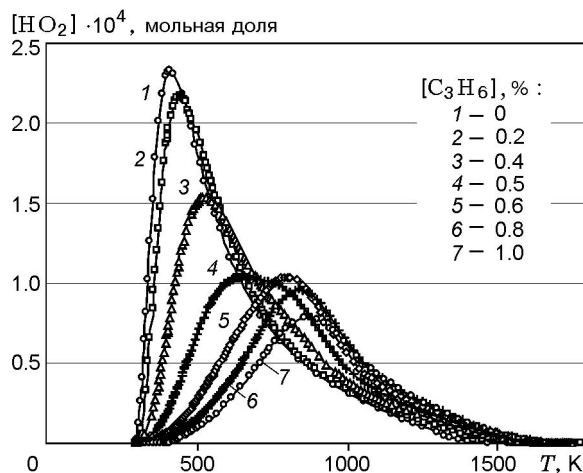


Рис. 3. Профили концентраций HO_2 в пламени 55 % H_2 + воздух при различных добавках пропилена

эффективности снижения нормальной скорости при увеличении количества добавки ингибитора.

Судьба добавленного пропилена представляет определенный интерес. В работе [3] утверждается, что в пламени водорода пропилен, как и другие органические соединения, расходуеться лишь в той мере, в какой реагирует с активными промежуточными частицами процесса окисления водорода. Авторы работы [3] считают, что этим и вызвано торможение горения. Однако не совсем ясно, что происходит в даль-

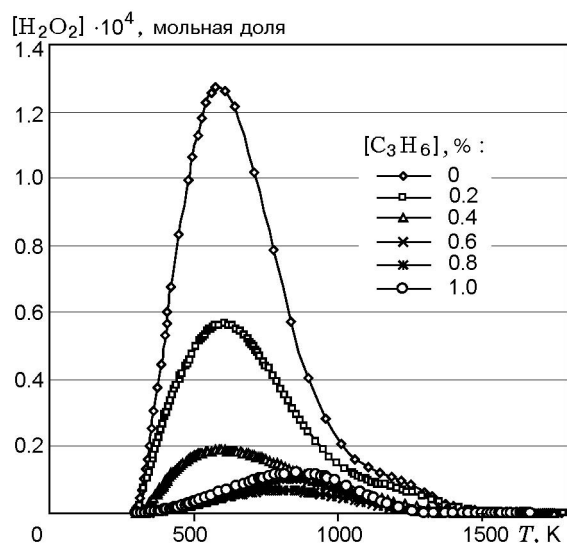


Рис. 4. Профили концентраций H_2O_2 в пламени 55 % H_2 + воздух при различных добавках пропилена

нейшем с теми частицами, которые образовались в результате реакции пропилена с активным центром. Можно сделать вывод, что в [3] предполагается отсутствие окисления пропилена в пламени водорода, роль пропилена сводится только к понижению концентрации активных центров. По крайней мере, в [3] прямо не сказано, что пропилен окисляется и образуются молекулы CO , CO_2 , H_2O . Более того, в [3] утверждается, что окисление пропилена неизбежно приведет к выделению дополнительного тепла и, следовательно, к ускорению реакции, что противоречит, согласно [3], наблюдаемым экспериментальным фактам. Другими словами, исходя из работы [3], можно сделать вывод, что в пламени богатых смесей водорода с воздухом при добавлении небольшого количества пропилена происходит селективное окисление водорода и весь кислород идет на образование воды из молекул водорода. Пропилен не окисляется.

Однако поскольку пропилен является горючим компонентом, его добавление в богатую смесь 55 % водорода с воздухом должно приводить к увеличению коэффициента избытка топлива и приближению состава смеси к предельным составам. Соответственно, пропилен действует не только как агент, снижающий концентрацию активного центра, но и как источник топлива, который окисляется наряду с водородом. При этом при окислении самого пропилена участвуют те же активные центры, что

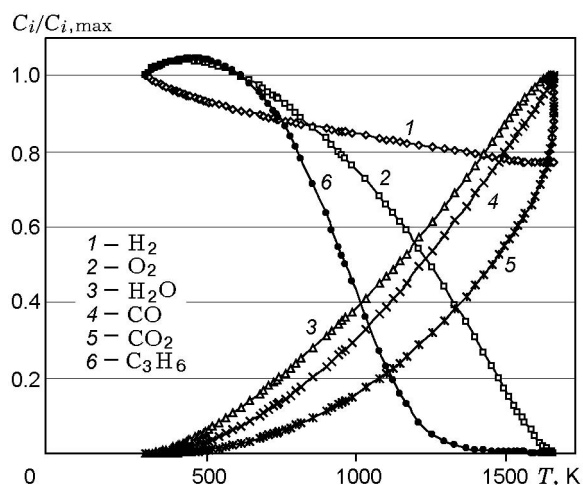


Рис. 5. Нормированные профили концентраций H_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , C_3H_6 в пламени 55 % H_2 + 1 % C_3H_6 + воздух

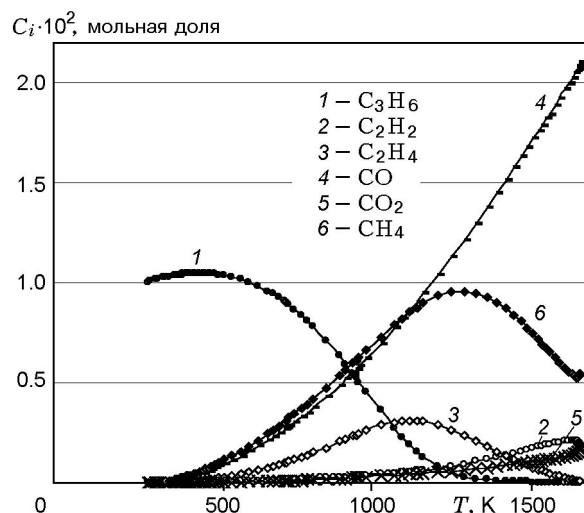


Рис. 6. Профили концентраций CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 в пламени смеси 55 % H_2 + 1 % C_3H_6 + воздух

и в окислении водорода. На рис. 5 представлены нормированные профили концентраций H_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , C_3H_6 . Нормировка H_2 , O_2 , C_3H_6 проводилась по начальным концентрациям, нормировка CO , CO_2 и H_2O — по максимальным значениям концентраций. Видно, что во фронте пламени пропилен полностью расходуется в случае, когда доля неизрасходованного кислорода составляет $50 \div 40$ %, а доли образовавшихся H_2O , CO и CO_2 — около $40 \div 60$ %. Увеличение по сравнению с начальными концентрациями пропилена и кислорода в низкотемпературной зоне фронта пламени

связано с наличием селективного диффузионного потока молекулярного водорода в сторону продуктов реакции. Оценки показывают, что при независимом окислении водорода и пропилена на долю пропилена должно израсходоваться 14.06 % исходного количества кислорода, на долю водорода — остальные 85.94 %. В продуктах сгорания, т. е. при максимальной температуре пламени, доля кислорода в молекулах CO и CO₂ составляет 12.48 % от исходного. Если учесть, что из пропилена образуется еще и какое-то количество воды, то можно сделать вывод, что окисление водорода и пропилена происходит практически на равных. Эти оценки сделаны на основе данных рис. 6, на котором представлены профили концентраций компонентов, содержащих атом углерода. Концентрации остальных компонентов с этим атомом пренебрежимо малы. Отсюда можно сделать вывод, что исходный пропилен полностью окисляется уже во фронте пламени до своих равновесных продуктов за то же время, что и водород. Естественно, что при этом в окислении пропилена принимают участие и активные центры, возникающие при окислении водорода. Это частицы H, O, OH, HO₂. Следовательно, пропилен в богатой смеси водорода с воздухом действует и как химический агент, снижающий концентрацию активных центров за счет повышения скорости обрыва цепей, и как дополнительный источник топлива, увеличивающий коэффициент избытка топлива. При этом с ростом концентрации пропилена его роль как дополнительного топлива увеличивается пропорционально его концентрации, а ингибирующий эффект за счет понижения концентрации активных центров ограничен глубиной ингибирования [4]. Соответственно, при объемных концентрациях пропилена выше 0.5 % он действует уже в основном как дополнительный источник топлива, требующий для своего окисления определенной доли исходного кислорода.

Таким образом, численное моделирование процесса ингибирования пламени богатых смесей водорода с воздухом добавками пропилена показывает, что диффузионный поток атомов H в низкотемпературную зону фронта, имеющий место как при добавке ингибитора, так и без нее приводит к разным последствиям. Без добавки пропилена в низкотемпературной зоне фронта пламени водорода имеется первый низкотемпературный максимум концентрации OH, обусловленный образованием HO₂

и реакцией квадратичного разветвления с образованием двух частиц OH. При добавлении пропилена первый низкотемпературный максимум OH исчезает. Ингибитор взаимодействует с активными центрами уже в низкотемпературной зоне фронта пламени, полностью подавляя первый низкотемпературный максимум концентрации OH. Роль реакции квадратичного разветвления с образованием двух радикалов OH снижается. Одновременно происходит также частичное подавление второго высокотемпературного максимума OH. Пропилен расходуется полностью в самом фронте пламени с образованием основных продуктов окисления CO, CO₂, H₂O, C₂H₂ и CH₄. В пламени водород и пропилен одинаково активно конкурируют за кислород, т. е. селективного окисления водорода в этих условиях не обнаружено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азатян В. В., Калачев В. И., Масалова В. В. Зависимости кинетических характеристик горения водорода от природы функциональных групп в молекулах ингибиторов // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77, № 8. С. 1432–1438.
2. Азатян В. В., Вагнер Г. Г., Ведешкин Г. К. Влияние химически активных добавок на детонацию в смесях водорода с воздухом // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, № 6. С. 1036–1044.
3. Азатян В. В., Борисов А. А., Мержанов А. Г. и др. Ингибирование различных режимов горения водорода в воздухе пропиленом и изопропиловым спиртом // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 1. С. 3–14.
4. Замащиков В. В., Бунев В. А. Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 4. С. 15–24.
5. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A. PREMIX. Sandia National Laboratories Report No. SAND85-8240.
6. 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. SAND 89-8009B.
7. Konnov A. A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5 <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>.
8. Bunev V. A., Babkin V. S. The effects of propylene additives in rich hydrogen-air flames // Mendeleev Commun. 2006. № 2.