

ЭФФЕКТ УВЕЛИЧЕНИЯ СКОРОСТИ РАЗРЕЖЕННОГО ВОДОРОДОКИСЛОРОДНОГО ПЛАМЕНИ ДОБАВКАМИ ТРИМЕТИЛФОСФАТА В РАМКАХ ТЕОРИИ ЦЕПНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ЗЕЛЬДОВИЧА

О. П. Коробейничев, Т. А. Большова

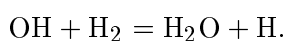
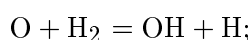
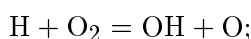
Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, korobein@kinetics.nsc.ru
bolshova@kinetics.nsc.ru

Предложенный Зельдовичем механизм реакций и теоретический подход при цепном распространении пламени водорода применены для описания эффекта увеличения скорости водородокислородного разреженного пламени при введении добавок триметилфосфата (ТМФ), в присутствии которых осуществляется каталитическая рекомбинация атомов водорода. С помощью модели каталитической рекомбинации атомов водорода описан эффект промотирования стехиометрического водородокислородного пламени при субатмосферном давлении добавками ТМФ малой концентрации (0.1 ÷ 0.5 %). Результаты расчетов по теории Зельдовича с предложенной упрощенной кинетической моделью и результаты моделирования по полному кинетическому механизму хорошо согласуются. Показано, что увеличение скорости рекомбинации атомов водорода за счет каталитической реакции с участием фосфорсодержащих компонентов приводит к увеличению скорости тепловыделения и, как следствие, к повышению скорости распространения пламени. Проведен кинетический анализ зависимости отношения скорости рекомбинации и скорости разветвления, а также температуры максимума скорости реакции и максимальной молярной доли атомов водорода от давления и концентрации добавки. Подтверждено предсказание Зельдовича о том, что «рекомбинация играет не только вредную роль обрыва цепей, но и полезную роль выделения тепла».

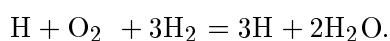
Ключевые слова: скорость распространения пламени, теория Зельдовича цепного распространения пламени, пламя водородокислородной смеси, фосфорорганический промотор, промотирование пламени.

ВВЕДЕНИЕ

Теория Зельдовича для скорости цепного распространения пламени [1] является достаточно простым приближением, позволяющим оценить роль рекомбинации при горении водорода. Горение водородокислородной смеси, по терминологии Зельдовича, относится к случаю сильного разветвления цепей, когда химическая реакция протекает по цепному механизму и наряду с теплопроводностью существенна диффузия активных центров. Механизм включает следующие цепные стадии реакции:



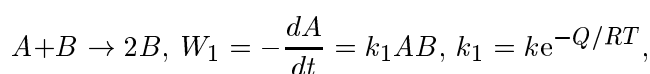
Сложение двух первых реакций с удвоенной третьей приводит к уравнению



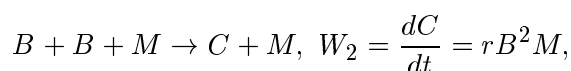
Анализ этого уравнения показывает, что тепловой эффект образования двух молекул воды практически полностью компенсируется затратой тепла на диссоциацию одной молекулы водорода. Скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной первой стадии $k_1 e^{-Q/RT} [H][O_2]$. Выделение тепла происходит при рекомбинации водородных атомов по реакции $H + H + M = H_2 + M$.

Рассматривая упрощенную модель, Зельдович предложил схематически представить горение смеси $H_2—O_2$ состоящим из двух элементарных стадий:

разветвление цепи —



рекомбинация —



где A — концентрация O_2 , B , C — концентрации атомов H , H_2 соответственно, M — концентрация третьего тела, W_1 и W_2 — скорости реакций разветвления и рекомбинации, k_1 и Q — константа скорости и энергия активации реакции разветвления, r — константа скорости тримолекулярной реакции рекомбинации активных центров, которая не зависит от температуры.

Эта модель Зельдовича нашла дальнейшее развитие в более поздних работах по разработке механизмов с глобальной кинетикой для водородных [2, 3] и углеводородных пламен [4, 5], позволяющих описывать процессы в пламени минимальным количеством компонентов и реакций.

В предложенной в работе [1] модели предполагалось, что тепловой эффект первой реакции равен нулю. Рассмотрен случай сильноразветвленной реакции, в которой только рекомбинация активных центров приводит к выделению тепла. При полном отсутствии рекомбинации не было бы выделения тепла, повышения температуры и скорость пламени была бы ничтожно малой. Потребление A сопровождается одновременным образованием B по реакции разветвления. Компонент B расходуется только по реакции рекомбинации, поэтому в зоне разветвления его концентрация имеет максимум, величина которого зависит от скорости рекомбинации. Реакция разветвления характеризуется максимумом скорости при температуре T_1 . Так как реакция выделения тепла не совпадает с реакцией расходования A по зоне пламени, температура T_1 в максимуме скорости реакции разветвления может быть существенно ниже адиабатической температуры пламени T_b , причем тем ниже, чем меньше r .

Согласно [1] в случае низкой скорости рекомбинации скорость горения определяется тримолекулярной реакцией рекомбинации и пропорциональна \sqrt{p} и \sqrt{r} , т. е. с повышением скорости рекомбинации и давления возрастает скорость распространения пламени. Ранее нами было показано, что введение в водородные разреженные пламена малых добавок триметилфосфата (ТМФ), являющихся ингибитором углеводородных пламен в широком диапазоне давлений и водородных пламен при атмосферном давлении, увеличивает скорость их распространения [6, 7]. Механизм этого явления сложный. С одной стороны, эти добавки влияют, прежде всего, химически на процесс

разветвления, приводя к обрыву цепей и падению концентрации активных частиц по реакциям каталитической рекомбинации. С другой стороны, рост скорости каталитической рекомбинации активных центров приводит к увеличению скорости тепловыделения, повышению температуры в зоне химических реакций, а вследствие этого и константы скорости реакции разветвления, которая экспоненциально зависит от температуры. Хотя концентрация атомов водорода падает, однако произведение константы скорости разветвления на концентрацию атомов H возрастает, что и приводит к росту скорости разветвления и скорости пламени.

Факт увеличения скорости распространения субатмосферного ($p = 47.5$ Торр) пламени смеси $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) при повышении концентрации добавки ТМФ от 0 до 0.5 % [7] прекрасно подтверждает модель Зельдовича и его предсказание того, что рекомбинация играет не только роль замедлителя — обрыва цепей, но и ускорителя — выделения тепла. Ранее нами в работе [8] было рассмотрено применение теории Зельдовича для расчетов скорости распространения пламени стехиометрических водородокислородных и водородовоздушных смесей в диапазоне давлений $47.5 \div 760$ Торр.

Целью настоящей работы является применение предложенного Зельдовичем механизма реакций и теоретического подхода при рассмотрении цепного распространения пламени водорода для описания эффекта увеличения скорости водородокислородного разреженного пламени добавками ТМФ малой концентрации.

ТЕОРИЯ ЗЕЛЬДОВИЧА ДЛЯ ПЛАМЕНИ С ДОБАВКОЙ

Полученные Зельдовичем три уравнения

$$B_m = A_0 \frac{T_b - T_1}{T_b - T_0}, \quad (1)$$

$$rM = k_1 e^{-Q/RT_1} \alpha_1^2 \frac{(T_b - T_0)^2 - (T_b - T_1)^2}{(T_b - T_1)^2}, \quad (2)$$

$$\alpha_1 = \frac{RT_1^2}{Q(T_1 - T_0)},$$

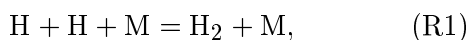
$$u(T_1)^2 = 4A_0 D k e^{-Q/RT_1} \alpha_1^2 \frac{T_b - T_1}{T_b - T_0} \quad (3)$$

были использованы для нахождения трех неизвестных величин: B_m — максимальной концентрации атомов Н, T_1 — температуры, соответствующей максимуму скорости реакции разветвления, и $u(T_1)$ — скорости потока горючей смеси при температуре T_1 . В уравнениях (1)–(3) A_0 — начальная концентрация O_2 в горючей смеси, D — коэффициент диффузии атомов Н при температуре T_1 , T_b — адиабатическая температура пламени. Находя T_1 с использованием (2) и подставляя его в выражение (3), получаем скорость фронта пламени $u(T_1)$ при температуре T_1 . Нормальная скорость пламени u (относительно свежей смеси) связана с ней выражением

$$u = u(T_1) \frac{T_0}{T_1}. \quad (4)$$

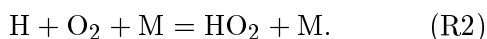
Как указано в работе [9], в задаче о горячем пламени с разветвленными цепными реакциями применение интегрального соотношения баланса для основного горючего компонента с соответствующим приближенным вычислением интеграла по зоне химической реакции разветвления приводит к меньшей погрешности, чем в задачах о горении с неразветвленными цепями. Распределение температуры в зоне этой реакции близко к линейному, потому что определяется другой реакцией — рекомбинацией активных центров, которая протекает на значительно большей длине, чем реакция разветвления. Поэтому используемая процедура вычисления интеграла близка к точной.

Уравнения (1)–(3) получены при условии линеаризации выражения $W_2 = r_1 M B^2 \rightarrow r_1 M B_m B$ для скорости реакции рекомбинации



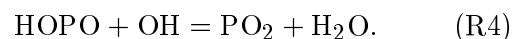
r_1 — константа скорости реакции (R1). Такой прием позволяет найти аналитическое решение уравнения переноса активных центров — атомов Н.

Как показали результаты нашего моделирования и исследования других авторов, более важной в пламенах H_2/O_2 , бедных и близких по составу к стехиометрическому, является не реакция квадратичного обрыва, а реакция рекомбинации атомов водорода с молекулярным кислородом с образованием малоактивного радикала HO_2 :



Именно эта реакция определяет скорость рекомбинации в водородокислородных пламенах без добавки, но учет реакции (R2) в предложенном Зельдовичем подходе приводит к расхождению интеграла при решении уравнения баланса.

Введение фосфорорганической добавки в водородокислородное пламя повышает общую скорость рекомбинации за счет реакций каталитической рекомбинации. Решающую роль играет каталитический цикл



Анализ чувствительности скорости распространения пламени с фосфорорганической добавкой показал [7], что наиболее важной реакцией активных частиц такого пламени является реакция (R3) с константой скорости $r_3 = 9.73 \cdot 10^{24} T^{-2} \exp(-E/RT) [(cm^3/моль)^2 \cdot c^{-1}]$, где $E = 2.7$ кДж/моль. Скорость этой реакции при достаточно низкой концентрации ТМФ значительно больше скорости рекомбинации по другим реакциям, а в пламени с добавкой ТМФ концентрацией 0.2 % и выше будет определять общую скорость рекомбинации.

Скорость реакции (R3) определяется выражением

$$W_2 = r_3 M(PO_2)B \rightarrow r_{eff} M B_m B, \quad (5)$$

где r_{eff} — эффективная константа рекомбинации:

$$r_{eff} = r_3 \frac{PO_2}{B_m}. \quad (6)$$

Переход в выражении (5) к эффективной константе r_{eff} позволяет использовать уравнения (1)–(4) для нахождения скорости распространения пламени u в случае учета рекомбинации по реакции (R3).

Согласно результатам моделирования и экспериментальным данным [7, 10] только около 10 % ТМФ переходит в PO_2 в зоне реакции в пламени, поэтому множитель $r_3 \frac{PO_2}{B_m}$ можно записать через начальную концентрацию (ТМФ) $_0$: $r_3 \frac{0.1(ТМФ)_0}{B_m}$.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Скорость свободного распространения пламени перемешанной смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61) без добавки и с добавкой триметилфосфата вычисляли на основе полного механизма с использованием программ PREMIX и CHEMKIN [11]. Начальная температура $T_0 = 370$ К, давление $p = 47.5$ и 10 Торр. Молярная концентрация добавки ТМФ варьировалась от 0.05 до 1 %. Добавка вводилась за счет аргона. Полный кинетический механизм, описывающий процесс горения водородокислородного пламени с добавкой ТМФ, включает 34 компонента и 93 реакции [10] и с хорошей точностью описывает экспериментальные данные по структуре стабилизированного на плоской горелке водородокислородного пламени упомянутого выше состава с добавкой 0.2 % ТМФ [10].

СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОДОРОДОКИСЛОРОДНОГО ПЛАМЕНИ С ДОБАВКОЙ ТМФ

В работе [7] путем моделирования детально исследовано влияние добавок ТМФ на пламя водородокислородных смесей в диапазоне давлений 47.5 ÷ 760 Торр. При субатмосферных давлениях обнаружен эффект промотирования: повышение скорости пламени с увеличением концентрации добавки, а при атмосферном давлении — эффект ингибирования: падение скорости пламени с повышением концентрации добавки.

Дальнейшие исследования показали, что с понижением давления эффект промотирования возрастает. На рис. 1 приведены рассчитанные по полной модели зависимости нормированной скорости распространения пламени в смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61) от концентрации добавки ТМФ при давлении 47.5 и 10 Торр. Нормированная скорость пламени — отношение скорости пламени в смеси с добавкой (u_d) к скорости пламени в смеси без добавки (u_0).

На рис. 2 приведены профили скоростей реакций разветвления и рекомбинации в пламени без добавки. Соотношение между скоростями этих реакций говорит о том, что водородокислородные пламена при низком давлении относятся, по терминологии Зельдовича, к случаю слабой рекомбинации. Анализ скоростей этих реакций при давлении $p = 10$ и 47.5 Торр

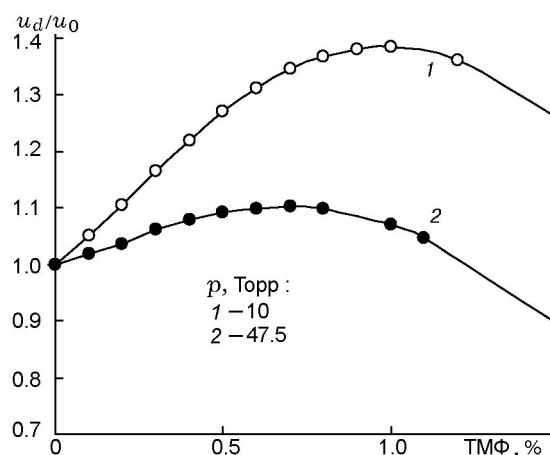


Рис. 1. Нормированная скорость свободного распространения пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61) с добавкой ТМФ различной концентрации

показал, что в пламени без добавки с понижением давления не только падают скорость разветвления и скорость рекомбинации, но также меняется соотношение между ними в зоне химической реакции. Если при $p = 47.5$ Торр максимальная скорость реакции рекомбинации (R2) составляет ≈ 14 % максимальной скорости реакции разветвления, то при $p = 10$ Торр — всего ≈ 8 %. Согласно теории Зельдовича более низкая скорость рекомбинации приводит к меньшему выделению тепла, и реакция разветвления будет проходить при более низкой температуре. Это подтверждается результатами моделирования. Сравнение данных моделирования по полному механизму, представленных на рис. 2, показывает, что с повышением давления возрастает температура максимума скорости реакции разветвления T_1 . При $p = 10$ Торр она составляет ≈ 950 К, а при $p = 47.5$ Торр — ≈ 1050 К.

Введение в пламя добавки ТМФ увеличивает скорость рекомбинации атомов водорода за счет реакций каталитической рекомбинации H с фосфорсодержащими компонентами. Каталитические реакции рекомбинации приводят, с одной стороны, к падению концентрации атомов H, а с другой — к дополнительному выделению тепла.

На рис. 3 приведены концентрации атомов водорода как функции температуры пламени смесей без добавки и с добавкой ТМФ 0.5 % при $p = 10$ и 47.5 Торр, полученные при моделировании с использованием полного механиз-

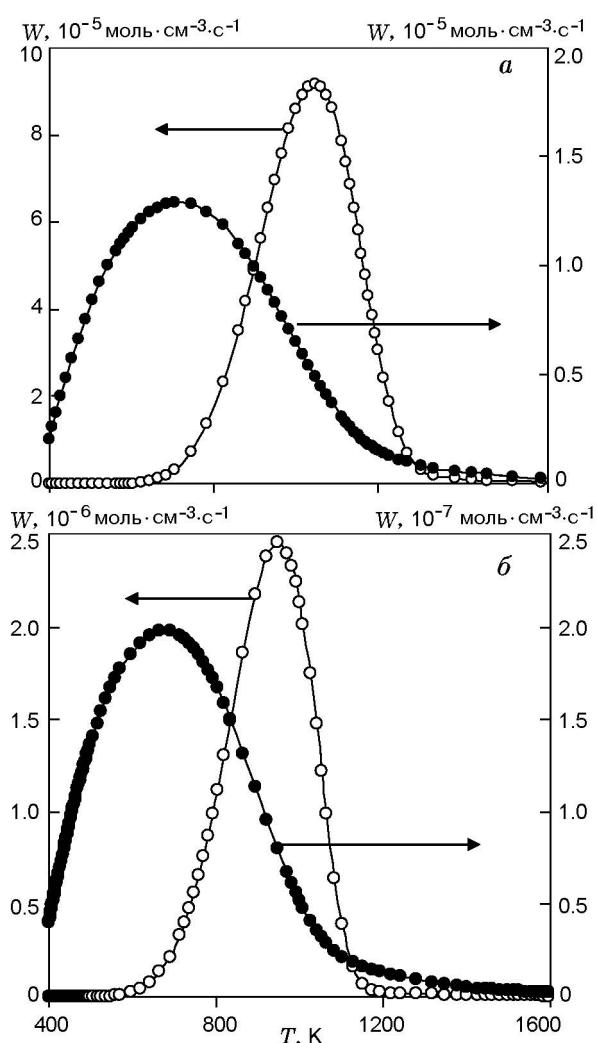


Рис. 2. Скорости реакции разветвления $H + O_2 = OH + O$ (светлые символы) и реакции рекомбинации $H + O_2 + M = HO_2 + M$ (темные символы) как функции температуры пламени смеси $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) при $p = 47.5$ Торр (а), $p = 10$ Торр (б)

ма. Изменение положения максимума концентрации водорода, который по теории Зельдовича связан с узкой зоной реакции разветвления, является характеристикой влияния добавки на параметры пламени. Введение добавки при $p = 10$ Торр приводит к большему падению максимальной концентрации атомов H и более значительному перемещению максимума концентрации H в область высоких температур, чем введение добавки при $p = 47.5$ Торр: в первом случае $\Delta T_1 \approx 280$ К, во втором — $\Delta T_2 \approx 200$ К.

При увеличении давления максимум ско-

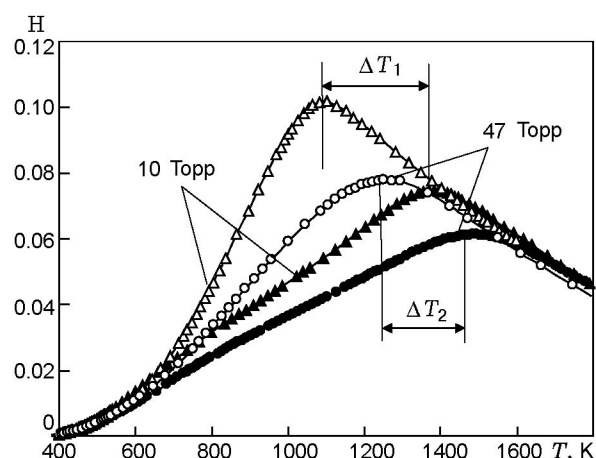


Рис. 3. Молярная доля атомов H как функция температуры пламени для смесей $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) без добавки (светлые символы) и с добавкой 0.5 % ТМФ (темные символы) при давлении 10 и 47.5 Торр

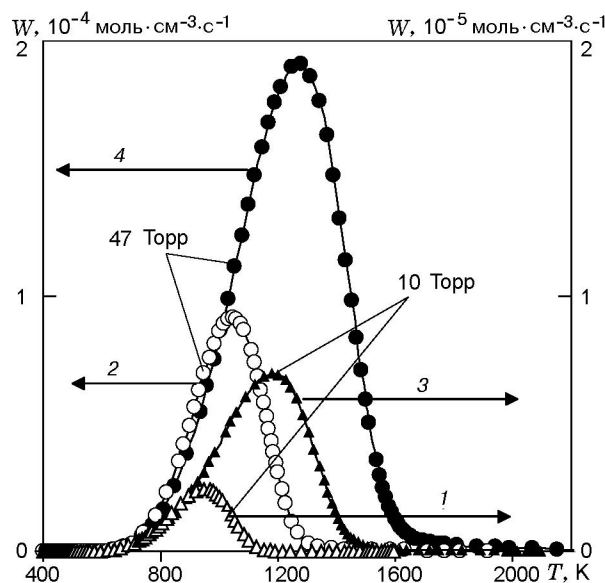


Рис. 4. Скорость реакции разветвления $H + O_2 = OH + O$ как функция температуры пламени смеси $H_2/O_2/Ar$ без добавки (светлые символы) и с добавкой 0.5 % ТМФ (темные символы), рассчитанная при $p = 10$ Торр (линии 1, 3) и $p = 47.5$ Торр (линии 2, 4)

рости реакции разветвления как в пламени с добавкой, так и без нее сдвигается в область более высоких температур (рис. 4). С понижением давления возрастает относительное увеличение скорости реакции разветвления $\Delta W =$

Скорость распространения пламени смеси $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) с добавкой ТМФ при $p = 10$ Торр, вычисленная по приближенным формулам Зельдовича

(ТМФ) ₀ , %	$r_d \frac{0.1(\text{ТМФ})_0}{B_m}$, $(\text{см}^3/\text{моль})^2 \cdot \text{с}^{-1}$	T_1 , К	$D(H, T_1)$, $\text{см}^2/\text{с}$	u_d , $\text{см}/\text{с}$
0.2	$1.6 \cdot 10^{16}$	1 015	928	163
0.3	$2.3 \cdot 10^{16}$	1 050	980	182
0.4	$3.0 \cdot 10^{16}$	1 070	1 020	195
0.5	$3.7 \cdot 10^{16}$	1 090	1 040	205
0.6	$4.4 \cdot 10^{16}$	1 110	1 075	217
0.8	$5.8 \cdot 10^{16}$	1 135	1 120	233

$\frac{W_d^{\max} - W_0^{\max}}{W_0^{\max}}$, где W_0^{\max} — максимальная

скорость реакции разветвления в пламени без добавки, W_d^{\max} — то же самое в пламени с добавкой. Большое возрастание ΔW в пламени при $p = 10$ Торр, чем при $p = 47.5$ Торр, коррелирует с относительным увеличением скорости пламени (см. рис. 1).

В таблице приведены значения скорости распространения пламени u_d в смеси $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) с добавкой ТМФ при давлении $p = 10$ Торр, вычисленные по формулам Зельдовича (1)–(4) с использованием выражения (6) для эффективной константы скорости рекомбинации.

С повышением концентрации добавки увеличивается скорость каталитической рекомбинации, что обусловлено возрастанием ее эффективной константы (столбец 2). Это приводит к увеличению скорости выделения тепла и повышению температуры, при которой протекает реакция в пламени, т. е. к увеличению T_1 . Для уточнения формулы Зельдович предлагает ввести поправочный множитель, вроде $\sqrt{2}$. Вычисленные значения скорости пламени взяты с множителем 1.4.

На рис. 5 представлены зависимости скорости распространения пламени u_d от концентрации добавки ТМФ при давлении 10 и 47.5 Торр, вычисленные с использованием полного механизма и по теории Зельдовича. Их сравнение показывает, что результаты моделирования с использованием полного механизма реакций хорошо согласуются с расчетами по теории Зельдовича.

Кроме соединений фосфора, аналогичное влияние на скорость горения, предел и задержку воспламенения водородокислородных смесей

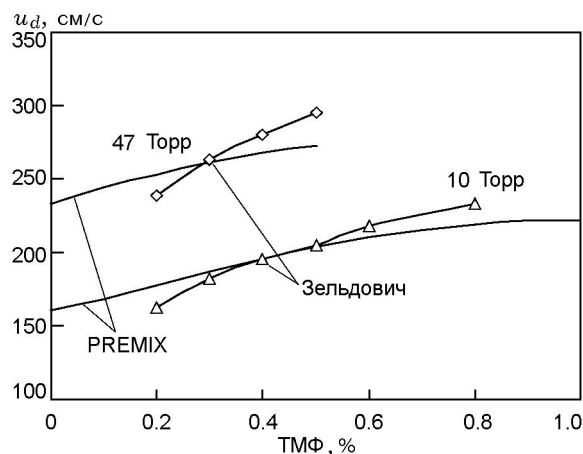


Рис. 5. Скорость распространения пламени смеси $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) с добавкой ТМФ различной концентрации, рассчитанная с использованием программы PREMIX (линии) и теории Зельдовича (точки) при $p = 10$ и 47.5 Торр ($T_0 = 370$ К)

при низком давлении оказывают соединения серы [12, 13], а также добавки гексакарбонидов хрома и молибдена [14], которые известны как ингибиторы при горении углеводородов. В недавно опубликованной статье [15] авторы обнаружили увеличение температуры и скорости распространения пламени бедной водородокислородной смеси в присутствии малых добавок пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ при давлении 30 Торр и объяснили наблюдаемый рост температуры каталитической рекомбинацией атомов водорода. Приведенные выше экспериментальные факты могут быть объяснены в рамках теории Зельдовича аналогично тому, как это сделано в настоящей работе для добавок фосфорорганических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кинетическая схема реакции водорода и кислорода намного сложнее рассмотренной в теории, и выделение в ней двух определяющих весь процесс элементарных актов — разветвления и рекомбинации — не является очевидной процедурой, но такой подход подтвержден существующими в настоящее время представлениями о горении.

В нашей работе приближенная теория Зельдовича цепного распространения пламени применена для описания эффекта увеличения скорости водородокислородного разреженного пламени при введении добавок соединений, повышающих скорость рекомбинации. С помощью модели каталитической рекомбинации атомов водорода описан эффект промотирования стехиометрического водородокислородного пламени при субатмосферном давлении добавками ТМФ малой концентрации (0.1 ÷ 0.5 %). Результаты расчетов по теории Зельдовича с предложенной кинетической моделью и результаты моделирования по полному кинетическому механизму хорошо согласуются. Подтверждено предсказание Зельдовича о том, что «рекомбинация играет не только вредную роль обрыва цепей, но и полезную роль выделения тепла».

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. Цепные реакции в горячих пламенах — приближенная теория скорости пламени // Кинетика и катализ. — 1961. — Т. 11, вып. 3. — С. 305–318.
2. Maus F., Peters N., Rogg B., Williams F. A. Reduced kinetic mechanisms for premixed hydrogen flames // Reduced Kinetic Mechanism for Application in Combustion Systems / N. Peters, B. Rogg (Eds). — Berlin: Springer-Verlag, 1993. — P. 29–43.
3. Strohle J., Myhrvol T. Reduction of a detailed reaction mechanism for hydrogen combustion under gas turbine conditions // Combust. and Flame. — 2006. — V. 144. — P. 545–557.
4. Wang W., Rogg B. Reduced kinetic mechanisms and their numerical treatment I: Wet CO flames // Combust. and Flame. — 1993. — V. 94. — P. 271–292.
5. Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane — Air Flames / M. D. Smooke (Ed.). — New York: Springer-Verlag, 1991.
6. Korobeinichev O. P., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M., Chernov A. A. Inhibition and promotion of combustion by organophosphorus compounds added to flames of CH₄ or H₂ in O₂ and Ar // Combust. and Flame. — 2001. — V. 125. — P. 744–751.
7. Большова Т. А., Коробейничев О. П. Промотирование и ингибирование водородокислородного пламени добавками триметилфосфата // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 5. — С. 3–13.
8. Коробейничев О. П., Большова Т. А. О применимости теории Зельдовича цепного распространения пламени для горения водородокислородных смесей // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 5. — С. 3–7.
9. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980. — С. 324–328.
10. Korobeinichev O. P., Pyin S. B., Bolshova T. A., et al. 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. and Flame. — 2000. — V. 121. — P. 593–609.
11. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A. PREMIX // Sandia National Laboratories Report. — 1990. — N SAND85-8240.
12. Zachariah M. R., Smith O. I. Sulfur chemistry in H₂/O₂/SO₂ flames // Combust. and Flame. — 1987. — V. 69. — P. 125.
13. Alzueta M. U., Bilbao R., Glarborg P. Inhibition and sensitization of fuel oxidation by SO₂ // Combust. and Flame. — 2001. — V. 127. — P. 2234–2251.
14. Rubtsov N. M., Chernysh V. I., Tsvetkov G. I., Seplyarskii B. S. Influence of Cr(CO)₆ and Mo(CO)₆ on the critical conditions for ignition and the velocities of flame propagation for the chain-branching oxidation of hydrogen and propylene // Mend. Commun. — 2006. — V. 16, N 5. — P. 282–284.
15. Staude S., Hecht C., Wlokas I., Schulz C., Atakan B. Experimental and numerical investigation of Fe(CO)₅ addition to a laminar premixed hydrogen/oxygen/argon flame // Z. Phys. Chem. — 2009. — V. 223. — P. 639–649.

Поступила в редакцию 18/IV 2009 г.,
в окончательном варианте — 22/VI 2010 г.