

## РАЗВЕТВЛЕННЫЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРОЦЕССАХ ПРОМОТИРОВАНИЯ И ИНГИБИРОВАНИЯ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА

О. П. Коробейничев, В. Н. Панфилов, В. М. Шварцберг, Т. А. Большова

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

Проведено численное исследование роли реакций разветвления и обрыва цепи в процессах ингибирования и промотирования водородокислородных пламен. На основе результатов анализа чувствительности предложены способы оценки эффективности ингибирования и промотирования пламен, основанные на результирующей скорости образования атомов водорода и коэффициентов чувствительности скорости горения к константе скорости реакции разветвления. Также изучено влияние скорости выделения тепла в реакциях рекомбинации с участием ингибиторов и промоторов на скорость распространения пламен.

Ключевые слова: водородокислородное пламя, ингибирование, промотирование, механизм химических реакций в пламени, фосфорорганические соединения, анализ чувствительности.

### ВВЕДЕНИЕ

Для большинства читателей разветвленные реакции связаны с освоением ядерной энергии. В основе этих процессов лежит деление ядер урана или плутония под действием нейтронов. При этом выделяется на 5–6 порядков больше энергии по сравнению с энергией химических связей, вследствие значительно более высокой прочности ядерных сил. Однако не всем известно, что двумя десятилетиями раньше были открыты химические разветвленные цепные реакции, играющие определяющую роль в процессах горения, носителями цепей в которых являются атомы и свободные радикалы.

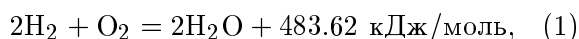
Первой реакцией, для объяснения которой потребовалось представление о разветвлении цепей, было окисление паров фосфора. В 1926 г. Ю. Б. Харитон [1] экспериментально обнаружил критические явления и другие особенности этой реакции. Более детально аналогичные закономерности были исследованы при окислении и горении водорода [2, 3].

К настоящему времени кинетика и механизм окисления водорода досконально изучены [4–7]. Экспериментально измерены концентрации всех активных центров реакции (атомов и свободных радикалов) и определены константы скорости элементарных реакций с их участием.

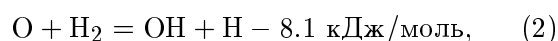
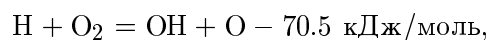
Окисление и горение водорода является важной модельной реакцией, позволяющей понять закономерности воспламенения и горения других более сложных горючих смесей.

Реакция окисления стехиометрической

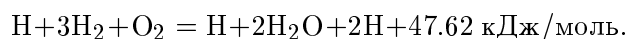
смеси водорода с кислородом экзотермична:



но протекает она не как простая тримолекулярная реакция, что следует из стехиометрического уравнения (1), а разветвленным цепным путем. Разветвление цепей в ней осуществляется за счет следующих элементарных реакций [5, 6, 8]:



Самая медленная из них — это эндотермичная реакция (2), поэтому концентрация атомов водорода значительно (на 2–3 порядка) превышает концентрации других активных центров — гидроксильных радикалов и атомов кислорода. По этой причине обрыв цепей за счет рекомбинации OH и O не вносит заметного вклада в баланс активных центров в стехиометрических и богатых смесях водорода с кислородом. Суммируя эти элементарные реакции, можно утверждать, что в такой системе один атом водорода инициирует цикл из четырех актов, в результате которых из трех молекул водорода и одной молекулы кислорода образуются две молекулы воды и два новых атома водорода:

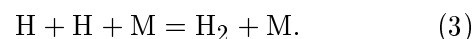


Таким образом, в этой разветвленной цепной реакции в тепло превращается не более 10 % теплового эффекта, а 90 % превращается в химическую энергию активных центров, что и обеспечивает значительно более высокую скорость процесса, чем при чисто тепловом механизме воспламенения. После завершения процесса атомы водорода рекомбинируют в объеме и на стенке, выделяя тепло, затраченное на их образование. Но тепло выделяется уже не в той зоне, где скорость реакции максимальна. То есть при наличии цепного механизма максимальная скорость реакции смещается в более низкотемпературную область, не достигая термодинамически равновесной температуры пламени.

Основные положения тепловой теории распространения пламени были сформулированы Я. Б. Зельдовичем [9]. Они базируются на том, что химическая реакция, вследствие сильной экспоненциальной зависимости скорости от температуры, протекает в узком слое при максимальной температуре пламени. При этом поля температур и концентраций подобны. Тогда математическое решение задачи сводится к одному уравнению, позволяющему рассчитать нормальную скорость распространения пламени, концентрационные пределы, критический диаметр сосуда и другие характеристики процесса по известным кинетическим параметрам брутто-реакции и коэффициентам диффузии и температуропроводности. Так обстоит дело, когда эти коэффициенты близки. Но при наличии в реагирующей системе легких частиц, таких как атомы водорода, подобие полей температур и концентраций нарушается, поскольку диффузия легких частиц идет значительно быстрее, чем диффузия более тяжелых компонентов горючей смеси. Химическая реакция, приводящая к тепловыделению и формированию волны горения, протекает уже не при максимальной температуре пламени, а смещается в зону подогрева, т. е. к более низким температурам. Этому тепловая теория не учитывает. Знать, в какой области волны горения протекает реакция (при какой температуре и концентрации реагентов), чрезвычайно важно для рационального управления ее скоростью с помощью катализаторов или промоторов, ускоряющих отдельные стадии реакции, или ингибиторов, подавляющих их.

Тепловая теория распространения горячего пламени Зельдовича — Франк-Каменецкого

[10], относящаяся к простым одностадийным реакциям, применима лишь к ограниченному числу систем. В подавляющем числе случаев реакции горения идут по цепному механизму. При этом, в противоположность тепловой теории, максимум скорости тепловыделения находится при температуре намного более низкой, чем максимальная. Я. Б. Зельдович [11] построил приближенную теорию распространения пламени для случая, когда по цепному механизму протекает сильно разветвленная реакция, в которой только рекомбинация радикалов приводит к выделению тепла. Он предположил, что по этому пути идут химические реакции при горении водорода, и предложил упрощенную схему из двух стадий — разветвление цепи (реакция (2)) и квадратичная рекомбинация:



В работе [11] предполагалось, что все тепло реакций выделяется в реакции рекомбинации, константа скорости которой не зависит от температуры. Я. Б. Зельдович рассматривал два случая — слабой и сильной — рекомбинации, когда отношение скорости разветвления к скорости обрыва цепи больше или меньше единицы. В случае слабой рекомбинации температура, соответствующая максимуму скорости разветвления, значительно ниже максимальной температуры пламени, в противоположность случаю, рассматриваемому в тепловой теории.

Чрезвычайно высокие концентрации атомов водорода в разреженном пламени впервые были определены в работе [12] методом термоэлектрического зонда. Позднее с появлением метода электронного парамагнитного резонанса, чувствительного только к парамагнитным частицам, т. е. к атомам и свободным радикалам, были проведены прямые измерения [13, 14], подтвердившие такие высокие концентрации атомов водорода ( $\approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при давлении  $\approx 3 \div 6$  Торр и температуре 873 К).

Введение в реакционную смесь добавок различных углеводородов [6, 15] понижало концентрацию атомов водорода в пламени, что указывает на их ингибирующее действие за счет реакций



приводящих к замене атома водорода, способного к разветвлению, менее активным углеводородным радикалом. В [6, 15] были опреде-

лены константы скорости реакции (4) для ряда исследованных добавок, оказавшиеся близкими к известным в литературе. Однако количественное сопоставление измеряемых степеней превращения горючей смеси и вводимой добавки показало, что ингибирующее действие носит каталитический характер, т. е. одна молекула  $RH$  приводит к исчезновению многих атомов водорода, по-видимому, за счет реакции типа рекомбинации



В. В. Воеводский и В. Н. Панфилов [15] ввели гипотезу о каталитической рекомбинации атомов водорода на основании этих экспериментальных измерений.

Позднее аналогичную каталитическую рекомбинацию атомов водорода установили авторы работ [16–19] при изучении влияния добавок фосфорорганических соединений на структуру водородного пламени. Ими была применена высокочувствительная масс-спектрометрическая методика с молекулярно-пучковым отбором проб, позволяющая исследовать пространственное распределение не только стабильных молекул исходных и конечных продуктов, но и активных промежуточных частиц (атомов и свободных радикалов) с высоким пространственным разрешением. Сравнение экспериментального и расчетного распределения для большого числа регистрируемых веществ позволяет сделать более надежные и достоверные выводы как о механизме сложных реакций, так и о количественных характеристиках элементарных реакций. Каталитический характер ингибирующего и промотирующего действия химически активных добавок приводит к тому, что эффективность их действия зависит от давления и концентрации. Одна и та же добавка может по-разному влиять на процессы горения водорода в зависимости от давления и того, в какой зоне она работает эффективнее — в низкотемпературной при низких давлениях, увеличивая скорость тепловыделения за счет рекомбинации активных центров, или в высокотемпературной при высоких давлениях в результате обрыва цепей. В работах [16–19] имеются такие примеры.

Таким образом, эксперименты с водородными пламенами показали, что концентрации атомов и свободных радикалов в зоне реакции значительно превышают равновесные, особенно при пониженных давлениях. Установлено,

что добавки фосфорорганических соединений являются эффективными катализаторами рекомбинации радикальных активных центров. При низких давлениях это приводит к значительному повышению конечной (на горячей границе области моделирования) температуры пламени, которая в их отсутствие существенно ниже термодинамически равновесной. Сами фосфорорганические соединения при этом превращаются в другие менее токсичные соединения. Это открывает пути экологически безопасных способов уничтожения с помощью процессов горения вредных примесей, в том числе и отравляющих веществ.

Цель настоящей работы — методом численного моделирования и анализа чувствительностей исследовать разветвленные цепные процессы в условиях ингибирования и промотирования горения водорода, изучить вклад реакций каталитической рекомбинации в тепловыделение и влияние последнего на скорость распространения.

### ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ ГОРЮЧЕЙ СМЕСИ АЗОТОМ

На рис. 1 приведены коэффициенты чувствительности  $k$  скорости распространения бо-

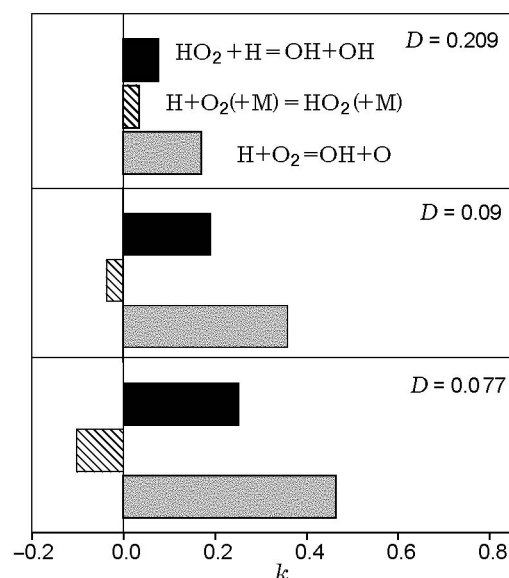
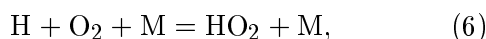
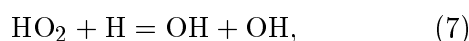


Рис. 1. Коэффициенты чувствительности скорости распространения богатых ( $\phi = 1.6$ ) пламен  $H_2/O_2/N_2$  при  $p = 760$  Торр и различных степенях разбавления к константам скоростей трех реакций

гатых (коэффициент избытка топлива  $\phi = 1.6$ ) пламен  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  со степенью разбавления  $D = 0.209, 0.09$  и  $0.077$  к константам скоростей трех реакций, входящих в механизм окисления водорода: реакции разветвления (2), реакции обрыва цепей в объеме



ответственной за второй предел цепного самовоспламенения, и реакции



которая превращает малоактивный радикал  $\text{HO}_2$  снова в активный, т. е. практически приводит к уменьшению скорости обрыва в объеме по реакции (6). Степень разбавления определяется по формуле  $D = C_{\text{O}_2}/(C_{\text{O}_2} + C_{\text{N}_2})$ , где  $C$  — концентрация того или иного компонента исходной горючей смеси.

Как видно из рис. 1, при переходе от водородовоздушного пламени ( $D = 0.209$ ) к пламенам с  $D = 0.09$  и  $0.07$  изменяются знак и значение коэффициента чувствительности скорости распространения пламени к константе скорости реакции обрыва цепи (6). Если в пламени с  $D = 0.209$  коэффициент чувствительности положителен, то в более разбавленных пламенах он отрицателен. Таким образом, увеличение константы скорости реакции обрыва цепи приводит в одном пламени к увеличению скорости его распространения, а в других — к снижению.

Это различие можно объяснить следующим образом. Рекомбинация, как известно, с одной стороны, замедляет процесс горения за счет снижения концентрации радикалов, а с другой, ускоряет его благодаря выделению тепла. Реакция (6) во всех трех пламенах протекает в низкотемпературной области, в то время как скорость реакции разветвления достигает максимума при более высокой температуре (рис. 2). Однако по мере разбавления горючей смеси азотом конечная температура пламени снижается, и разница температур, при которых происходят рекомбинация (по реакции (6)) и разветвление, уменьшается. Для понимания последствий такого уменьшения необходимо обратиться к работе [20].

Авторы [20] ставили своей целью установить температуру, при которой действие химически активного ингибитора на скорость распространения пламени предварительно перемешанных смесей максимально эффективно.

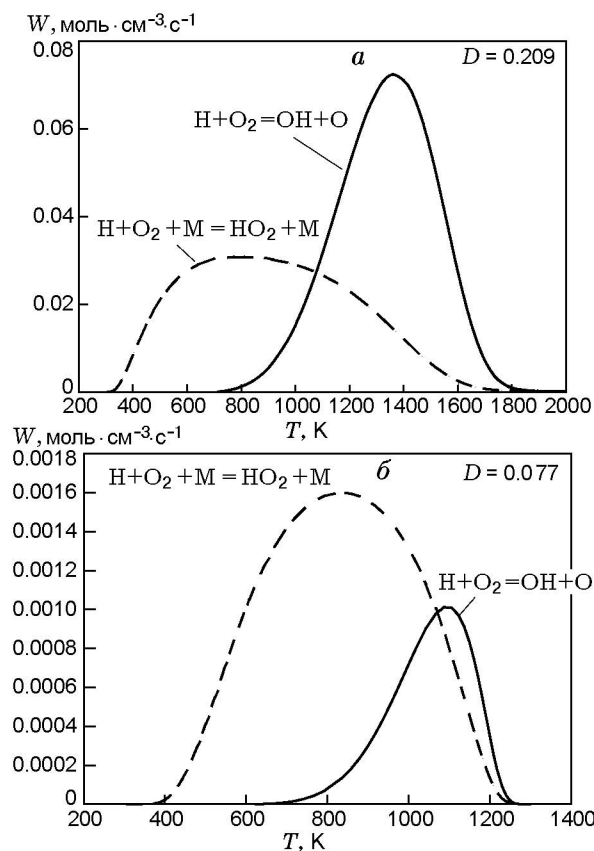


Рис. 2. Профили скоростей реакций  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$  и  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$  по зоне богатых ( $\phi = 1.6$ ) пламен  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  при  $p = 760$  Торр,  $D = 0.209$  и  $0.077$

На основании проведенных расчетов ими было показано, что ингибиторы действуют эффективно, если катализируемая ими рекомбинация радикалов проходит в высокотемпературной зоне пламени. Дальнейший анализ результатов моделирования показал, что при прочих равных условиях эффективность ингибитора максимальна, если область его действия совпадает с максимумом концентрации атома  $\text{H}$ , т. е. с максимумом скорости разветвления.

Возвращаясь к вопросу об изменении коэффициента чувствительности реакции (6) и принимая во внимание выводы работы [20], можно утверждать следующее. Хотя в данном случае речь не идет о действии ингибитора, понятно, что влияние реакции рекомбинации на скорость распространения пламени также зависит от области пламени, в которой протекает эта реакция. Следовательно, влияние реакции обрыва цепи (6) на скорость пламени возрастает с уменьшением  $D$  благодаря пространствен-

ному сближению областей протекания реакций обрыва цепи и разветвления.

При анализе различий между пламенами с  $D = 0.209$  и  $D = 0.077$  (см. рис. 2) также необходимо учитывать изменение соотношения между скоростями реакций разветвления и обрыва, что, несомненно, сказывается на значениях константы коэффициентов чувствительности к этим реакциям. Снижение скорости разветвления в более разбавленном пламени не может быть объяснено только более низкой температурой и только меньшей концентрацией атома водорода в пламени. По-видимому, различия связаны в том числе и со следующими особенностями данных пламен.

В случае  $D = 0.209$  максимум скорости разветвления находится при температуре  $T = 1400$  К, что на 800 К ниже максимальной температуры пламени, а в пламени с  $D = 0.077$  максимум скорости приходится на температуру лишь на 200 К ниже максимальной. Из этого следует, что концентрация  $O_2$  в области максимума скорости разветвления в первом случае намного выше, чем во втором. Это обстоятельство также в значительной степени определяет различие скоростей разветвления в пламенах. Согласно Зельдовичу [11] первое пламя относится скорее к случаю слабой рекомбинации, а второе — к случаю сильной рекомбинации.

В пламени с  $D = 0.209$  рекомбинация слабо влияет на скорость реакции (6) по упомянутой выше причине, ее вклад в тепловыделение отвечает за положительное значение коэффициента чувствительности.

Интересно отметить, что возрастание чувствительности скорости пламени к константе скорости реакции разветвления при переходе к более разбавленным пламенам (см. рис. 1) наблюдается для пламен как без добавок, так и с добавкой фосфорорганических соединений. Например, в ингибированных пламенах (0.04 % триметилфосфата (ТМФ)) различной степени разбавления ( $D = 0.209$  и  $0.077$ ) соответствующие коэффициенты чувствительности скорости распространения к константе скорости разветвления  $H + O_2 = OH + O$  отличаются более чем в 4 раза.

На основании этого наблюдения можно предположить, что по мере приближения к пределу распространения путем введения инертных или активных добавок (ингибиторов) коэффициент чувствительности скорости пламени к константе реакции разветвления будет

Таблица 1

Коэффициенты чувствительности скорости пламени к константе скорости реакции разветвления и параметр  $K_s$  в пламенах  $H_2/O_2/N_2$  ( $\phi = 1.6$ ) с различной степенью разбавления ( $D$ ) при  $p = 760$  Торр без добавок ( $k_0$ ) и с добавкой ТМФ ( $k$ )

$D$	$k_0$	$k$	$K_s$
0.209	0.171	0.199	0.164
0.09	0.378	0.585	0.548
0.077	0.465	0.791	0.701

возрастать. Иными словами, чем ближе пламя к пределу распространения, тем больше его скорость становится чувствительной к малейшему изменению константы скорости реакции разветвления. Это открывает возможность описывать эффективность ингибирования не только через относительное падение скорости распространения или максимальной концентрации активных частиц в пламени [18], но также и через изменение коэффициентов чувствительности скорости пламени к константе скорости реакции разветвления. Для этого предлагается использовать величину  $K_s = \frac{k - k_0}{k_0}$ , где  $k$  — коэффициент чувствительности для пламени с добавкой,  $k_0$  — коэффициент чувствительности для пламени без добавки. Фактически параметр  $K_s$  характеризует то, насколько пламя после введения ингибитора далеко от предела распространения, т. е. насколько эффективен ингибитор. В табл. 1 приведены значения  $K_s$  для пламен различного разбавления с добавкой (0.04 %) и без добавки ТМФ. Из таблицы видно, что эффективность ингибирования растет с увеличением концентрации инертного разбавителя ( $N_2$ ) в горючей смеси, что качественно совпадает с данными по эффективности ингибирования, выраженными через относительное падение скорости распространения или максимальной концентрации активных центров [19].

Известно, что химически активные ингибиторы формируют дополнительный канал расходования активных центров в пламени. Таким образом, появляется возможность оценить эффективность ингибирования по изменению скорости образования радикалов. Фактически при изучении цепных пределов самовоспламенения эту величину принято называть разностью скоростей образования и гибели радика-

лов. Благодаря новым возможностям численного моделирования можно рассчитать эту величину по зоне пламени или как функцию температуры.

На рис. 3 показаны профили результирующей скорости образования атома Н в пламенах  $H_2/O_2/N_2$  при  $\phi = 1.6$ ,  $D = 0.209$  и  $0.077$ , без добавки и с добавкой  $0.04\%$  ТМФ. Профили для результирующей скорости образования радикала ОН похожи по форме на приведенные профили скорости образования атома водорода. Из рис. 3 видно, что профили имеют максимумы, которые, как следует из анализа чувствительности, соответствуют температуре, при которой скорости реакции разветвления достигают максимального значения ( $T \approx 1400$  и  $1100$  К для пламени с  $D = 0.209$  и  $0.077$  соответственно). Очевидно, что уменьшение результирующей скорости образования Н больше в разбавленном пламени ( $D = 0.077$ ). Ее относительное снижение можно использовать для описания эффективности ингибирования:

$$K_W = \frac{W_0 - W_i}{W_0},$$

где  $W_0$  — максимальная результирующая скорость образования Н в пламени без добавки,  $W_i$  — максимальная результирующая скорость образования Н в пламени с добавкой  $0.04\%$  ТМФ. Значения  $K_W$  приведены в табл. 2.

Параметры, предложенные для оценки эффективности ингибирования, качественно коррелируют с другим параметром — относительным снижением скорости распространения и максимальной концентрации радикалов в пламени при введении ингибитора. Этот параметр использовался как показатель эффективности ингибирования в работе [19]. Однако профиль результирующей скорости образования радикалов по зоне пламени содержит в себе больше информации и позволяет количественно оценить вклад каждой из реакций в скорость образования или расходования активных центров пламени.

Таблица 2  
Максимальные результирующие скорости образования атома Н и параметр  $K_W$  в пламенах  $H_2/O_2/N_2$  ( $\phi = 1.6$ ) при  $p = 760$  Торр без добавки и с добавкой ТМФ ( $0.04\%$ )

$D$	$W_0, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$W_i, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_W$
0.209	0.0908	0.0834	0.0815
0.077	0.00114	0.00053	0.5351

релируют с другим параметром — относительным снижением скорости распространения и максимальной концентрации радикалов в пламени при введении ингибитора. Этот параметр использовался как показатель эффективности ингибирования в работе [19]. Однако профиль результирующей скорости образования радикалов по зоне пламени содержит в себе больше информации и позволяет количественно оценить вклад каждой из реакций в скорость образования или расходования активных центров пламени.

### РОЛЬ ТЕПЛОЫДЕЛЕНИЯ В МЕХАНИЗМЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ И ИНГИБИРОВАНИЯ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА

Известно, что введение в пламя химически активного ингибитора оказывает как химическое, так и теплофизическое влияние на пламя. Для разделения вкладов от химического и теплофизического эффектов рекомендован подход, разработанный в работе [19].

Принято считать, что ингибиторы в малых концентрациях оказывают пренебрежимо малое влияние на температуру пламени, соответствующее разбавлению или введению небольшого количества горючего. В работе [21] предложен метод, позволяющий выделить химический фактор (ингибирование) из общего влияния ингибитора на пределы распространения. Однако это не всегда так. Некоторые ингибиторы, например фосфорорганические соединения (ФОС), продукты горения которых (оксиды фосфора и фосфорные кислоты) катализируют рекомбинацию в основном атома Н и радикала ОН, влияют на температуру пламени за счет химического фактора. Введение ФОС в водородокислородные пламена приводит к увеличению скорости образования воды и, следовательно, выделения тепла. Влияние малых добавок ФОС на термодинамически равновесную

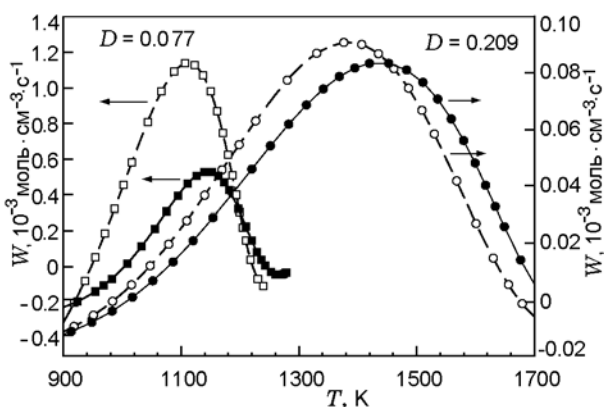


Рис. 3. Результирующая скорость образования ( $W$ ) атома Н в богатых ( $\phi = 1.6$ ) пламенах  $H_2/O_2/N_2$  при  $p = 760$  Торр,  $D = 0.209$  и  $0.077$ , без добавки (светлые точки) и с добавкой  $0.04\%$  ТМФ (затемненные точки) в зависимости от температуры пламени

температуру углеводородных пламен мало и составляет  $1 \div 2$  К.

На рис. 4 приведены рассчитанные скорости тепловыделения (HRR) по зоне свободно распространяющегося пламени  $H_2/O_2/Ar$  (0.26/0.13/0.61) при  $p = 47$  Торр без добавки и с добавкой 0.3 % (по объему) ТМФ, а также скорости тепловыделения в ингибированном пламени отдельно по всем реакциям окисления водорода и всем реакциям с участием ФОС. Полученные данные наглядно показывают, что ФОС, катализируя рекомбинацию H и OH, образуют дополнительный канал тепловыделения, повышая температуру пламени и действуя на пламя как промоторы [18, 22]:



Об этом наглядно свидетельствуют профили температуры, также приведенные на рис. 4. При этом доля тепла, выделяющегося по каталитическому пути, составляет около 50 %. Известно, что данный эффект наблюдается только в разреженных водородокислородных пламенах [22].

На рис. 5 приведены аналогичные профили скорости тепловыделения (HRR) в пламени

$H_2/O_2/Ar$  (0.26/0.13/0.61) при  $p = 760$  Торр без добавки и с добавкой 0.3 % (по объему) ТМФ. Видно, что вклад в тепловыделение реакций с участием ФОС также значителен, но гораздо меньше, чем в случае субатмосферного пламени. Об этом свидетельствует повышение температуры пламени в зоне химических реакций. Однако при этом добавка 0.3 % ТМФ увеличивает скорость распространения субатмосферного пламени примерно на 12 % (т. е. действует как промотор), но уменьшает скорость атмосферного пламени примерно на 3 % (действует как ингибитор).

На первый взгляд, это противоречит существующим представлениям, так как увеличение скорости тепловыделения и повышение температуры (в обоих случаях) должно ускорять процесс горения.

Хотя природа промотирующего влияния ФОС на водородокислородные пламена хорошо изучена и объяснена [22], исчерпывающего объяснения того факта, что малые добавки ФОС ингибируют пламена того же состава при атмосферном давлении, в литературе не приводится. Можно отметить, что возрастание температуры в зоне химических реакций в пламени приводит к небольшому увеличению скорости реакции разветвления. Снижение концентрации радикалов наблюдается как

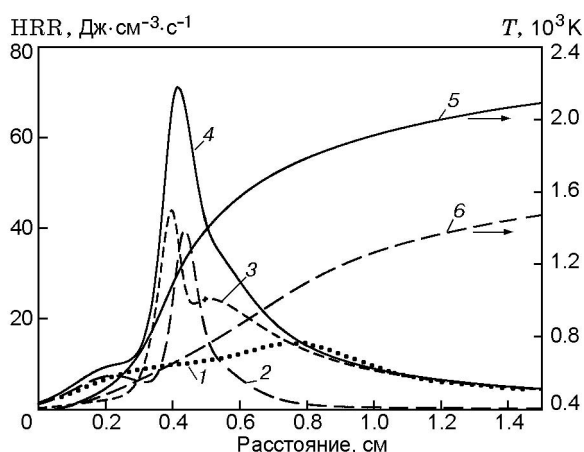


Рис. 4. Скорость тепловыделения (HRR) в зоне свободно распространяющегося пламени  $H_2/O_2/Ar$  (0.26/0.13/0.61) при  $p = 47$  Торр без добавки и с добавкой ТМФ (1–4) и профили температуры (5, 6):

1 — без ТМФ, 2 — 0.3 % ТМФ (по объему), в реакциях  $H_2/O_2$ , 3 — 0.3 % ТМФ, в реакциях соединений фосфора, 4 — 0.3 % ТМФ, во всех реакциях, 5 — 0.3 % ТМФ,  $T_{eq} = 2566$  К, 6 — без ТМФ,  $T_{eq} = 2553$  К

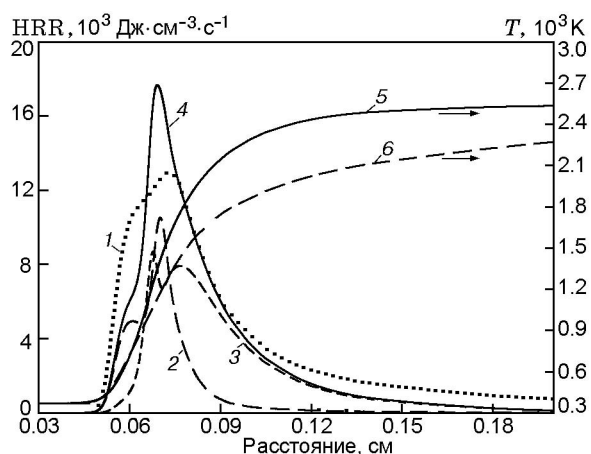


Рис. 5. Скорость тепловыделения (HRR) в пламени  $H_2/O_2/Ar$  (0.26/0.13/0.61) при  $p = 760$  Торр без добавки и с добавкой ТМФ (1–4) и профили температуры (5, 6):

1 — без ТМФ, 2 — 0.3 % ТМФ (по объему), в реакциях  $H_2/O_2$ , 3 — 0.3 % ТМФ, в реакциях с участием фосфорных соединений, 4 — 0.3 % ТМФ, во всех реакциях, 5 — 0.3 % ТМФ,  $T_{eq} = 2394$  К, 6 — без ТМФ,  $T_{eq} = 2386$  К

в атмосферном, так и в разреженном пламени. Поскольку концентрация активных центров в пламени при  $p = 760$  Торр существенно меньше, чем в пламени при  $p = 47$  Торр, то влияние ее снижения под действием ФОС на скорость пламени больше, чем эффект от дополнительного тепловыделения.

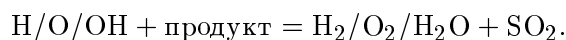
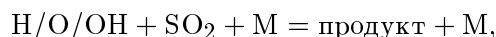
Опираясь на теорию Зельдовича цепного распространения пламен [11], можно предложить следующее объяснение ингибирования (промотирования) водородокислородных пламен добавками ФОС при низком и атмосферном давлении. Согласно одному из выводов теории [11], определяющее влияние на скорость горения оказывает скорость тепловыделения в точке максимального значения концентрации атомов водорода (критическая точка). Сравнение скоростей тепловыделения в разреженных пламенах без добавки и с добавкой 0.3 % ТМФ показывает, что в последних скорость тепловыделения в точке максимума концентрации атома Н заметно выше. В пламенах при атмосферном давлении разница скоростей тепловыделения в искомой точке очень мала, но скорость в чистом пламени несколько больше, чем в пламени с добавкой. В табл. 3 приведены значения скоростей тепловыделения в пламенах в точках максимальной концентрации атома водорода.

Таким образом, при  $p = 760$  Торр введение 0.3 % ТМФ в пламя немного снижает скорость тепловыделения в критической точке пламени, а при  $p = 47$  Торр — повышает скорость тепловыделения в критической точке пламени. Так, на основании теории Зельдовича [11] можно предложить критерий эффективности влияния ингибитора на скорость горения по тепловому эффекту добавки в пламя.

Заслуживает внимания тот факт, что максимум скорости выделения тепла в пламенах при  $p = 47$  и 760 Торр наблюдается при температурах, существенно меньших максимальных

(см. рис. 4 и 5). Это противоречит тепловой теории распространения горячих пламен, т. е. тепловая теория Зельдовича неприменима для описания этих водородокислородных пламен.

К ингибиторам, которые способны при низком давлении увеличивать скорость водородокислородных пламен, следует отнести также оксиды серы. Механизм действия на пламена соединений серы хорошо изучен (см., например, [23, 24]) и аналогичен механизму фосфорных соединений, но механизм превращения сернистых соединений в пламенах разрабатывался не как модель ингибирования, а в основном с точки зрения минимизации выбросов  $SO_x$ . Соединения серы не имеют перспективы практического применения как ингибиторы и пламегасители. Сера, так же как и фосфор, существует во многих валентных состояниях, что обеспечивает несколько путей каталитической рекомбинации радикалов в пламени:



Авторы [23] экспериментальными и численными методами изучали водородокислородные пламена с добавкой  $SO_2$ , стабилизированные на плоской горелке при низком давлении. Хотя авторы не смогли увидеть промотирующее влияние диоксида серы по изменению химической и тепловой структуры пламени, они установили, что скорость реакции разветвления при введении добавки  $SO_2$  возрастает на порядок. По данным [22] именно это и является главным признаком дополнительного тепловыделения в зоне химических реакций в пламени за счет каталитической рекомбинации радикалов. Авторы [23] сделали неправильный вывод об ингибирующем влиянии серосодержащих соединений на данные пламена.

На рис. 6 приведены зависимости относительного изменения скорости распространения пламени  $H_2/O_2/Ar$  при  $p = 47$  Торр от концентрации добавки диоксида серы и ТМФ (данные моделирования с применением модели [24]). Результаты расчетов показывают возрастание скорости пламени при увеличении концентрации добавки, т. е. наблюдается промотирование. Эффективность промотирования пламени обоими соединениями практически одинакова, но результаты расчета для диоксида серы сильно зависят от выбранного механизма. Например, модель [24] предсказывает в несколько

Таблица 3

Скорости тепловыделения в пламенах  $H_2/O_2/Ar$  (0.26/0.13/0.61) без добавки и с добавкой ТМФ в точках максимальной концентрации атомов водорода

$p$ , Торр	Скорость тепловыделения, Дж · см <sup>-3</sup> · с <sup>-1</sup>	
	без ТМФ	0.3 % ТМФ
47	12.5	27.0
760	11 800	11 789



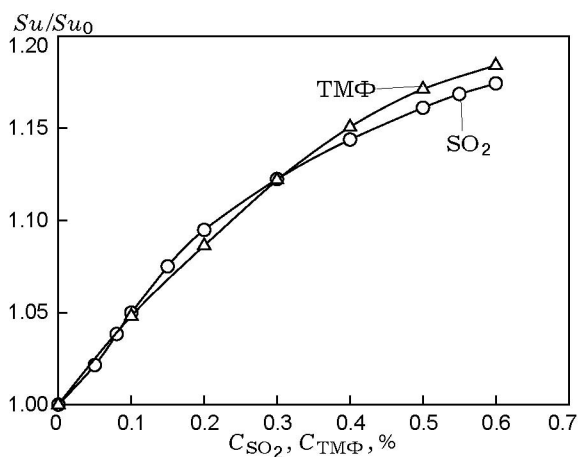


Рис. 6. Относительное увеличение скорости распространения пламени  $H_2/O_2/Ar$  при  $p = 47$  Торр и различных объемных концентрациях добавок  $SO_2$  и ТМФ (данные моделирования с применением модели [24])

раз большую эффективность  $SO_2$  по сравнению с ТМФ. Поэтому здесь можно говорить о качественном эффекте промотирования, а для его количественной оценки потребуются экспериментальные исследования и проверка модели.

Недавно было установлено, что небольшие добавки ( $\approx 0.1\%$  по объему) пентакарбонил хрома и молибдена ( $Cr(CO)_5$  и  $Mo(CO)_5$ ) промотируют самовоспламенение и горение водородокислородной смеси при низком давлении [25]. Это проявляется в снижении первого предела самовоспламенения и увеличении видимой скорости распространения. Авторы [26] объясняют наблюдаемые эффекты каталитическими процессами рекомбинации радикалов на поверхности частиц металлов. Однако авторы не привели никакого объяснения, почему рекомбинация активных центров (не важно, где и как она происходит) в данной ситуации, вопреки ожиданию, приводит не к ингибированию, а к промотированию. Тем не менее, исчерпывающее объяснение этого явления на примере фосфорсодержащих соединений дано в работе [22] и связано с образованием дополнительного канала тепловыделения. На данный момент влияние таких частиц на пределы самовоспламенения и скорость горения не подтверждено экспериментально. При этом известно [26], что пентакарбонил железа является высокоэффективным ингибитором благодаря каталитическим реакциям рекомбинации радикалов в газовой фазе. Вероятно, что наблюдаемое промотиро-

вание добавками пентакарбонила хрома и молибдена происходит в том числе и по аналогичному механизму в газовой фазе.

Таким образом, некоторые соединения влияют на температуру водородокислородных пламен, главным образом, благодаря особенности химии их горения, т. е. через химический фактор. Можно предположить, что с ростом давления до нескольких атмосфер и более роль реакций с участием таких ингибиторов в тепловыделении в водородокислородных пламенах благодаря химическому фактору будет снижаться вместе с концентрацией атомов и свободных радикалов в пламени.

Моделирование проводилось с использованием механизма [27], который также доступен через Интернет [28].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при разбавлении пламени  $H_2/O_2/N_2$  азотом изменяется роль реакции  $H + O_2 + M = HO_2 + M$ . Если в водородовоздушном пламени с  $D = 0.209$  реакция положительно влияет на скорость распространения, то в пламенах с  $D = 0.09$  и  $0.077$  реакция замедляет процесс горения.

Предложены новые критерии оценки эффективности ингибирования и промотирования.

Рассмотрено влияние тепловыделения на процессы окисления водорода. Проверено следствие теории Зельдовича [11], согласно которому скорость распространения определяется скоростью тепловыделения в сечении пламени с максимальной концентрацией атома водорода.

Впервые методом численного моделирования показано, что соединения серы являются промоторами водородокислородных разреженных пламен.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chariton J., Walta Z. Oxydation von Phosphordampfen bei niedrigen Drucken // Z. für Physik. — 1926. — Bd 39. — S. 547–556.
2. Забелин В. Н., Ковальский А. А., Копп Д. И., Семенов Н. Н. Пределы воспламенения смесей  $2H_2 + O_2$  и  $2CO + O_2$  // Журн. физ. химии. — 1930. — Т. 1, вып. 2. — С. 263–280.
3. Gibson G. H., Hinshelwood C. N. The homogeneous reaction between hydrogen and oxygen // Proc. Roy. Soc. A. — 1928. — V. 119. — P. 591–606.

4. **Kovalskii A. A.** Die Verbrennungs Kinetik von Wasserstoff // Z. der Sowjetunion. — 1932. — Bd 1. — S. 595–596.
5. **Налбандян А. Б., Воеводский В. В.** Механизм окисления и горения водорода — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949.
6. **Воеводский В. В.** Физика и химия элементарных химических процессов. — М.: Наука, 1969.
7. **Варнац Ю., Маас У., Диббл Р.** Горение. — М.: Изд-во Физматлит, 2003.
8. **Семенов Н. Н.** О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958.
9. **Зельдович Я. Б.** Теория горения и детонации газов. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944.
10. **Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.** Теория теплового распространения пламени // Журн. физ. химии. — 1938. — Т. 12, № 1. — С. 100–105.
11. **Зельдович Я. Б.** Цепные реакции в горячих пламенах — приближенная теория скорости пламени // Кинетика и катализ. — 1961. — Т. 11, № 3. — С. 305–318.
12. **Кондратьев В. Н., Кондратьева Е. И.** Каталитическая рекомбинация активных центров в применении к измерению их концентрации в зоне реакции // Журн. физ. химии. — 1946. — Т. 20, вып. 11. — С. 1239–1247.
13. **Панфилов В. Н., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В.** Обнаружение атомов водорода в разреженном пламени водорода методом ЭПР // Кинетика и катализ. — 1960. — Т. 1, вып. 2. — С. 333.
14. **Панфилов В. Н.** Исследование атомов водорода в зоне разреженного пламени водорода // Кинетика и катализ. — 1962. — Т. 3, вып. 5. — С. 643–650.
15. **Панфилов В. Н., Воеводский В. В.** Исследование реакций взаимодействия атомов водорода с молекулами некоторых соединений в зоне разреженного пламени водорода // Кинетика и катализ. — 1965. — Т. 6, вып. 4. — С. 577–584.
16. **Коробейничев О. П., Шварцберг В. М., Ильин С. Б., Чернов А. А., Большова Т. А.** Изучение структуры ламинарного пламени предварительно перемешанной смеси  $H_2/O_2/Ar$  при низком давлении // Физика горения и взрыва. — 1999. — Т. 35, № 3. — С. 29–34.
17. **Korobeinichev O. P., Chernov A. A., Bolshova T. A.** Destruction of organophosphorus compounds in flames IV: Destruction of DIMP in a flame of  $H_2 + O_2 + Ar$  // Combust. Flame. — 2000. — V. 123, N 3. — P. 412–420.
18. **Korobeinichev O. P., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M., Chernov A. A.** Inhibition and promotion of combustion by organophosphorus compounds added to flames of  $CH_4$  or  $H_2$  in  $O_2$  and Ar // Combust. Flame. — 2001. — V. 125, N 1–2. — P. 744–751.
19. **Korobeinichev O. P., Rybitskaya I. V., Shmakov A. G., Chernov A. A., Bolshova T. A., Shvartsberg V. M.** Inhibition of atmospheric-pressure  $H_2/O_2/N_2$  flames by trimethylphosphate over range of equivalence ratio // Proc. Combust. Inst. — 2009. — V. 32, N 2. — P. 2591–2597.
20. **Rumminger M. D., Babushok V. I., Linteris G. T.** Temperature regions of optimal chemical inhibition of premixed flames // Proc. Combust. Inst. — 2002. — V. 29. — P. 329–336.
21. **Замашиков В. В., Бунев В. А.** Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 4. — С. 15–24.
22. **Большова Т. А., Коробейничев О. П.** Промотирование и ингибирование водородно-кислородного пламени добавками триметилфосфата // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 5. — С. 3–13.
23. **Zachariah M. R., Smith O. I.** Experimental and numerical studies of sulfur chemistry in  $H_2/O_2/SO_2$  flames // Combust. Flame. — 1987. — V. 69, N 2. — P. 125–139.
24. **The Leeds methane oxidation mechanism.** — <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/methane.htm>.
25. **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. Communications. — 2006. — V. 16, N 5. — P. 282–284.
26. **Rumminger M. D., Reinelt D., Babushok V., Linteris G. T.** Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl // Combust. Flame. — 1999. — V. 116, N 1–2. — P. 207–219.
27. **Jayaweera T. M., Melius C. F., Pitz W. J., Westbrook C. K., Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Curran H.** Flame inhibition by organophosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios // Combust. Flame. — 2005. — V. 140, N 1–2. — P. 103–115.
28. **Organophosphorus compounds effect on flame speeds over a range of equivalence ratios.** — [https://www-pls.llnl.gov/?url=science\\_and\\_technology-chemistry-combustion-organophosphorus\\_over\\_range](https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion-organophosphorus_over_range).

Поступила в редакцию 6/III 2009 г.,  
в окончательном варианте — 6/VII 2009 г.