

ПРОМОТИРОВАНИЕ И ИНГИБИРОВАНИЕ ВОДОРОДО-КИСЛОРОДНОГО ПЛАМЕНИ ДОБАВКАМИ ТРИМЕТИЛФОСФАТА

Т. А. Большова, О. П. Коробейничев

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

Представлены результаты численного моделирования ламинарного водородно-кислородного пламени с добавкой триметилфосфата при различных давлениях и составах горючей смеси. Расчеты проведены с использованием пакета программ PREMIX и CHEMKIN-II. Обнаружено промотирование пламени фосфорсодержащими добавками при субатмосферных давлениях и ингибирование при атмосферном давлении. Кинетический анализ показал, что за оба явления ответственны реакции каталитической рекомбинации. В случае субатмосферных давлений промотирующий эффект и его возрастание с увеличением концентрации добавки связаны с ростом температуры в зоне химических реакций в пламени, вызванным катализом реакций рекомбинации фосфорсодержащими соединениями. С увеличением концентрации добавки растет как скорость реакции разветвления $H + O_2 = OH + O$, так и скорость реакции обрыва цепей, однако превалирует рост скорости реакции разветвления, в следствие чего увеличивается скорость пламени. В случае пламен при атмосферном давлении, когда температура в зоне реакций близка к адиабатически равновесной, введение добавки приводит к увеличению скорости гибели активных частиц пламени и, как следствие, к падению скорости распространения с увеличением концентрации добавки.

Ключевые слова:

ВВЕДЕНИЕ

Структура водородно-кислородных пламен, так же как механизм окисления водорода кислородом, считается хорошо изученной. Как отмечается в [1], система H_2/O_2 — самая сложная из детально изученных. Измерению и расчету скоростей свободного распространения водородно-кислородных пламен при различных начальных составах горючих смесей посвящено большое количество работ [1–3]. Химическая структура водородно-кислородных пламен исследовалась в основном при низком давлении [4–7]. Рекомендованные значения констант скоростей и допустимые отклонения приведены в [8].

Влияние добавок на водородно-кислородные системы изучалось с целью понять механизм гашения пламен. В работе [9] исследовано влияние добавок триметилфосфата (ТМФ) на структуру метанокислородных и водородно-кислородных пламен различного типа и состава методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, термопарными и оптическими методами при давлении 1 атм. В работе [10] установлено, что добавка фосфина к водородно-

воздушному пламени катализирует рекомбинацию H и OH . Автором [10] предложен механизм каталитических реакций рекомбинации атомов H и O и радикала OH с участием оксидов фосфора и фосфорных кислот: PO , PO_2 , $HOPO$ и $HOPO_2$ — и оценены константы скоростей этих реакций. Позднее в [11] было показано, что константы скоростей, предложенные в механизме [10], неверно предсказывают концентрации PO , PO_2 , $HOPO$ и $HOPO_2$ в водородно-кислородном пламени с добавкой ТМФ и диметилметилфосфоната (ДММФ). Для согласования результатов моделирования и эксперимент константы скоростей реакций, входящих в этот механизм, были уточнены [11]. Для лучшего понимания кинетики происходящих процессов, установления химического механизма влияния добавок ТМФ и ДММФ на пламя в работах [11–13] методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии была исследована структура пламени предварительно перемешанной смеси $H_2/O_2/Ar$ с добавками ТМФ и ДММФ, стабилизированного на плоской горелке при низком давлении. На основе этих данных [11, 13] и термодинамических расчетов [14] предло-

жен механизм разложения ДММФ и ТМФ с модифицированными константами скоростей реакций, входящих в механизм [10], который удовлетворительно описывает экспериментальные данные по структуре пламени.

В работе [15] термохимия реакций с участием фосфорорганических соединений (ФОС) была изучена с помощью *ab initio* квантово-химических расчетов для многих новых веществ. Механизм реакций с участием ФОС получил дальнейшее развитие в [16] и был применен для объяснения ингибирования пламен пропана.

Влияние PO_2 на реакцию радикальной рекомбинации $\text{H} + \text{OH}$ теоретически исследовано в [17]. Целью *ab initio* квантово-химических расчетов явилось нахождение констант скоростей реакций рекомбинации $\text{H} + \text{PO}_2 \rightarrow \text{HOPO}$ и $\text{OH} + \text{PO}_2 \rightarrow \text{HOPO}_2$ и реакций $\text{H} + \text{HOPO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{PO}_2$, $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$, и $\text{H} + \text{HOPO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_2$, которые составляют каталитический цикл для реакции рекомбинации $\text{H} + \text{OH}$.

Исследованию влияния активных добавок $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, Br_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, CH_4 , CH_3OH на бедные и богатые водородно-воздушные пламена при высоких давлениях посвящена работа [18]. Экспериментально установлено, что в водородно-воздушной смеси, содержащей 70 % водорода при давлении 30 атм добавки при концентрациях до 1 % снижают скорость пламени в 2–3 раза. В то же время в бедных смесях (14 % водорода и 86 % воздуха) добавки диэтиламида, метана, метанола, бромистого этилена при концентрациях до 1 % повышают скорость пламени, в отличие от добавки тетрафтордибромэтана, которая как в и случае богатой смеси, снижает скорость. Авторы считают, что «активные добавки могут проявлять промотирующие и ингибирующие свойства, действуя как дополнительные топливо или окислитель» [18].

Необычное влияние добавок ФОС на скорость свободного распространения стехиометрического водородно-кислородного пламени при низком давлении (47.5 Торр) установлено с помощью расчетов с использованием программы PREMIX [12]. Обнаружено промотирование - повышение скорости пламени добавками ФОС с низкой концентрацией (мольная доля 0.2 ÷ 0.6 %). При давлении 1 атм эффект промотирования в этом пламени, не наблюдается как и в углеводородных пламенах вообще. Настоящая работа посвящена детальному ки-

нетическому анализу этого явления.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Структура водородно-кислородного пламени моделировалась с использованием программ PREMIX [19] и CHEMKIN-II [20], которые позволяют рассчитывать профили концентраций веществ и скорость распространения пламени, используя набор элементарных химических реакций и собственные базы термодинамических данных и транспортных свойств. Коэффициенты чувствительности скорости пламени вычислены по методу [8]. Детальный анализ проведен главным образом, для ламинарного пламени предварительно перемешанной водородно-кислородной смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26 /13 /61) с добавкой ТМФ и без нее при начальной температуре $T_0 = 370$ К и давлении $p = 47.5 \div 1$ Торр. Мольная концентрация добавки ТМФ варьировалась от 0.05 до 1 %. Добавка вводилась за счет аргона. Зона нахождения решения — от -2.0 до 20 см. Это более 20 реакционных зон для ламинарного пламени стехиометрической водородно-кислородной смеси при $p = 47.5$ Торр, где толщина реакционной зоны ≈ 0.7 см. Границы зоны варьировались до тех пор, пока их расширение не приводило к изменению скорости.

Полный кинетический механизм, описывающий процесс горения водородно-кислородного пламени с добавкой ТМФ, включает 34 компонента и 93 реакции [11]. Последние разделяются на четыре группы. 23 реакции представляют механизм окисления водорода. Этот механизм применялся для моделирования пламени водородно-кислородной смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61) без добавки ТМФ при низком давлении. Значения констант скоростей реакций приведены в [7]. Сопоставление результатов моделирования структуры с экспериментальными данными, полученными методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, показало, что данный механизм с хорошей точностью описывает профили концентраций как стабильных компонентов пламени, так и атомов и радикалов. Хорошее согласие между результатами эксперимента и моделирования структуры пламени с использованием данного механизма достигнуто также для пламени с добавкой 0.2 % ТМФ [11]. 35 реакций представляют механизм

Таблица 1

Реакции с углеродсодержащими компонентами и константы скорости, представленные в виде $k = AT^n \exp(-E/RT)$

№ п/п	Реакции	$A,$ $(\text{см}^3/\text{моль})^{-1}\text{с}^{-1}$	n	$E,$ кДж/моль
1	$\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$1.32 \cdot 10^4$	3.0	33.48
2	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1.60 \cdot 10^7$	1.8	11.59
3	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ar} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H} + \text{Ar}$	$1.70 \cdot 10^{17}$	0	378.56
4	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Ar} = \text{CH}_3 + \text{OH} + \text{Ar}$	$6.60 \cdot 10^{15}$	0	272.51
5	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	15.05
6	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$8.00 \cdot 10^{13}$	0	0
7	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$7.50 \cdot 10^{12}$	0	11.59
8	$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$2.50 \cdot 10^{13}$	0	0
9	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$	$1.60 \cdot 10^{12}$	0	4.18
10	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	37.62
11	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$3.43 \cdot 10^9$	1.2	-1.87
12	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$	$2.19 \cdot 10^8$	1.8	12.54
13	$\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	$1.19 \cdot 10^{13}$	0.3	0
14	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$	$3.30 \cdot 10^{13}$	-0.4	0
15	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$6.51 \cdot 10^6$	1.5	-2.07
16	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} = \text{O}_2 + \text{CH}_3$	$1.50 \cdot 10^{13}$	0	0
17	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} = \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	$1.80 \cdot 10^{12}$	0	0
18	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$1.80 \cdot 10^{13}$	0	0
19	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$1.32 \cdot 10^4$	3.0	33.48
20	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.60 \cdot 10^7$	1.8	11.59
21	$\text{O} + \text{CH} = \text{CO} + \text{H}$	$4.00 \cdot 10^{13}$	0	0
22	$\text{O} + \text{CH}_2 = \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	$1.20 \cdot 10^{14}$	0	0
23	$\text{O} + \text{CH}_2 = \text{CO} + \text{H}_2$	$8.20 \cdot 10^{13}$	0	0
24	$\text{O} + \text{CH}_4 = \text{OH} + \text{CH}_3$	$7.20 \cdot 10^8$	1.6	39.07
25	$\text{O}_2 + \text{CH}_4 = \text{HO}_2 + \text{CH}_3$	$4.10 \cdot 10^{13}$	0	237.01
26	$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{HO}_2 + \text{HCO}$	$6.20 \cdot 10^{13}$	0	169.29
27	$\text{H} + \text{CH}_2 = \text{H}_2 + \text{CH}$	$6.20 \cdot 10^{13}$	0	-7.45
28	$\text{H} + \text{CH}_3 = \text{CH}_2 + \text{H}_2$	$6.20 \cdot 10^{12}$	0	62.91
29	$\text{OH} + \text{HCO} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	$1.05 \cdot 10^{13}$	0	0
30	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	$1.86 \cdot 10^{13}$	0	0
31	$\text{HO}_2 + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3$	$9.30 \cdot 10^{12}$	0	10.28
32	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$	$3.10 \cdot 10^{12}$	0	54.47
33	$\text{CH} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{O}$	$3.41 \cdot 10^{13}$	0	0
34	$\text{CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2 + \text{OH}$	$5.89 \cdot 10^{12}$	0	-3.14
35	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$1.60 \cdot 10^{14}$	0	61.50

Таблица 2

Реакции с фосфорсодержащими компонентами
и их константы скорости, представленные в вид $k = AT^n \exp(-E/RT)$

№ п/п	Реакции	$A,$ $(\text{см}^3/\text{моль})^{-1}\text{с}^{-1}$	n	$E,$ кДж/моль
1	2	3	4	5
1	$\text{TMP} + \text{OH} = \text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) + \text{CH}_3\text{O}$	$5.00 \cdot 10^{12}$	0	16.72
2	$\text{TMP} + \text{H} = \text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) + \text{CH}_3$	$5.00 \cdot 10^{11}$	0	16.72
3	$\text{TMP} + \text{OH} = \text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\bullet\text{CH}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	16.72
4	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\bullet\text{CH}_2\text{O}) + \text{H} = \text{PO}(\text{H})(\text{OCH}_3)_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	0
5	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\bullet\text{CH}_2\text{O}) + \text{OH} = \text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) + \text{CH}_2\text{O}$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	16.72
6	$\text{PO}(\text{H})(\text{OCH}_3)_2 + \text{OH} = \text{PO}(\text{H})(\text{OCH}_3)(\text{OH}) + \text{CH}_3\text{O}$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	16.72
7	$\text{PO}(\text{H})(\text{OCH}_3)_2 + \text{H} = (\text{OCH}_3)_2\text{PO} + \text{H}_2$	$2.10 \cdot 10^{13}$	0	16.72
8	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO} = \text{PO}_2\text{OCH}_3 + \text{CH}_3$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	62.70
9	$\text{PO}_2\text{OCH}_3 + \text{OH} = \text{HOPO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	16.72
10	$\text{PO}(\text{H})(\text{OCH}_3)\text{G} + \text{OH} = \text{PO}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2 + \text{H}$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	16.72
11	$\text{PO}(\text{H})(\text{OCH}_3)(\text{OH}) = \text{HOPO} + \text{CH}_3\text{OH}$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	142.12
12	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH}) + \text{OH} = \text{PO}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2 + \text{CH}_3\text{O}$	$2.00 \cdot 10^{14}$	0	25.08
13	$\text{PO}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2 + \text{OH} = \text{PO}(\text{OH})_3 + \text{CH}_3\text{O}$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	16.72
14	$\text{PO}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2 = \text{HOPO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	$1.50 \cdot 10^{12}$	0	146.30
15	$\text{PO}(\text{OH})_3 + \text{H} = \text{PO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.32 \cdot 10^{11}$	0	49.92
16	$\text{PO}(\text{OH})_3 = \text{HOPO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.00 \cdot 10^{11}$	0	209.34
17	$\text{PO}(\text{OH})_2 + \text{OH} = \text{HOPO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.16 \cdot 10^{11}$	0	0
18	$\text{PO}(\text{OH})_2 + \text{H} = \text{HOPO} + \text{H}_2\text{O}$	$6.32 \cdot 10^{11}$	0	49.95
19	$\text{PO}(\text{OH})_2 = \text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	125.40
20	$\text{OH} + \text{PO}(\text{OH})_2 + \text{M} = \text{PO}(\text{OH})_3 + \text{M}$	$1.60 \cdot 10^{25}$	-2.3	1.19
21	$\text{OH} + \text{PO} + \text{M} = \text{HOPO} + \text{M}$	$1.19 \cdot 10^{20}$	-1.8	5.82
22	$\text{H} + \text{HOPO} = \text{H}_2\text{O} + \text{PO}$	$6.32 \cdot 10^{11}$	0	49.95
23	$\text{OH} + \text{PO}_2 + \text{M} = \text{HOPO}_2 + \text{M}$	$1.60 \cdot 10^{25}$	-2.3	1.19
24	$\text{H} + \text{HOPO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_2$	$6.32 \cdot 10^{11}$	0	49.95
25	$\text{H} + \text{PO}_2 + \text{M} = \text{HOPO} + \text{M}$	$9.73 \cdot 10^{24}$	-2.0	2.70
26	$\text{OH} + \text{HOPO} = \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_2$	$3.16 \cdot 10^{11}$	0	0
27	$\text{H} + \text{HOPO} = \text{H}_2 + \text{PO}_2$	$7.90 \cdot 10^{11}$	0	0.18
28	$\text{O} + \text{HOPO} = \text{OH} + \text{PO}_2$	$1.58 \cdot 10^{12}$	0	0
29	$\text{OH} + \text{PO} = \text{H} + \text{PO}_2$	$6.32 \cdot 10^{10}$	0	24.95
30	$\text{O} + \text{PO} + \text{M} = \text{PO}_2 + \text{M}$	$2.36 \cdot 10^{24}$	-2.1	4.63

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5
31	$O_2 + PO = O + PO_2$	$3.16 \cdot 10^{10}$	0	23.95
32	$OH + HOPO = H + HOPO_2$	$6.32 \cdot 10^{10}$	0	40.70
33	$O + HOPO + M = HOPO_2 + M$	$7.95 \cdot 10^{24}$	-2.1	4.17
34	$O + HOPO_2 = O_2 + HOPO$	$6.23 \cdot 10^{11}$	0	34.48
35	$PO + HOPO_2 = PO_2 + HOPO$	$3.16 \cdot 10^{11}$	0	40.78

Примечание. m — порядок реакции.

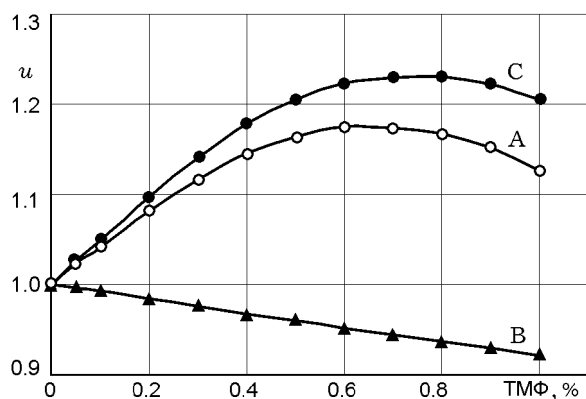


Рис. 1. Нормированная скорость свободного распространения пламени $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) как функция концентрации добавки для различных вариантов расчета:

А — полный механизм реакций, В — механизм, в котором реакции ТМФ не учитывались, С — расчет по уравнению $u_c = u_a + (1 - u_b)$

окисления метана, введенный в общую схему для описания окисления части молекулы ТМФ. Значения констант скоростей реакций приведены в табл. 1. Они совпадают с константами скоростей реакций, используемыми в работе [13] при моделировании разложения ДММФ в водородно-кислородном пламени. В табл. 2 включены 15 реакций, взятые из механизма [10], описывающего взаимодействие оксидов фосфора и фосфорных кислот с активными частицами пламени, и 20 реакций, предложенных нами для описания деструкции ТМФ и промежуточных продуктов его распада.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рассчитанные зависимости нормированной скорости (u) распространения стехиометрической смеси $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) при $p = 47.5$ Торр от концентрации

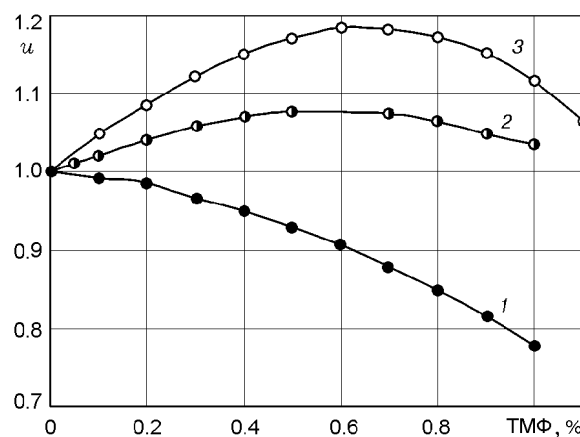


Рис. 2. Влияние давления на скорость свободного распространения пламени $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61):

1 — расчет при $p = 760$ Торр, 2 — при $p = 76$ Торр, 3 — при давлении 47.5 Торр

добавки ТМФ для трех случаев: А) полного механизма реакций (u_a); В) механизма, в котором реакции ТМФ не учитывались (u_b); С) расчета скорости ТМФ по уравнению $u_c = u_a + (1 - u_b)$. Нормированная скорость пламени — отношение скорости пламени смеси с добавкой к скорости пламени смеси без добавки.

Введение добавки в количестве 0.7 % увеличивает скорость пламени на ≈ 18 %. Случай В соответствует условию, когда добавка действует как инертное вещество (физический эффект), отбирая тепло и понижая скорость на ≈ 5 % при концентрации добавки $C_{ТМФ} = 0.6$ %. Случай С (гипотетический) качественно показывает, что химический эффект от введения добавки в действительности больше, чем в случае А. При этом максимальный эффект увеличения скорости при введении добавки составляет ≈ 23 %.

Из рис. 2 видно, что с ростом давления от

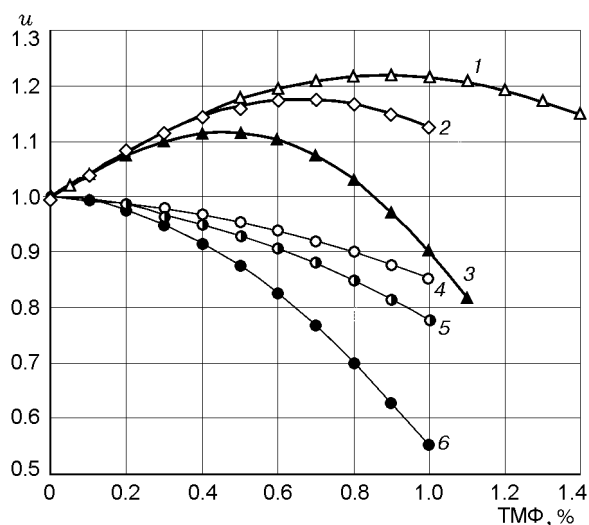


Рис. 3. Нормированная скорость свободного распространения как функция концентрации добавки ТМФ в пламенах с различной стехиометрией при $p = 47.5$ Торр (1–3) и 760 Торр (4–6):

коэффициент избытка горючего $\Phi = 0.8$ (1, 4), 1.0 (2, 5) и 1.2 (3, 6)

47.5 до 76 Торр промотирующий эффект добавки уменьшается, а при $p = 1$ атм имеет место лишь ингибирующий эффект.

Влияние стехиометрии горючей смеси на зависимость нормированной скорости пламени от концентрации добавки при различных давлениях показано на рис. 3. Состав смесей выбирался так, чтобы адиабатически равновесные температуры пламен были близки. При $p = 47.5$ Торр для бедной смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/0/16/25/57/75) равновесная температура пламени равна $T_{eq} = 2422$ К, для богатой смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26.0/10.83/63.17) $T_{eq} = 2437$ К. Видно, что эффект промотирования выше в бедных пламенах, тогда как эффективность ингибирования возрастает с переходом от бедных к богатым пламенам.

ДЕТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Водородно-кислородные пламена при низком давлении характеризуются частичным равновесием по трем быстрым реакциям

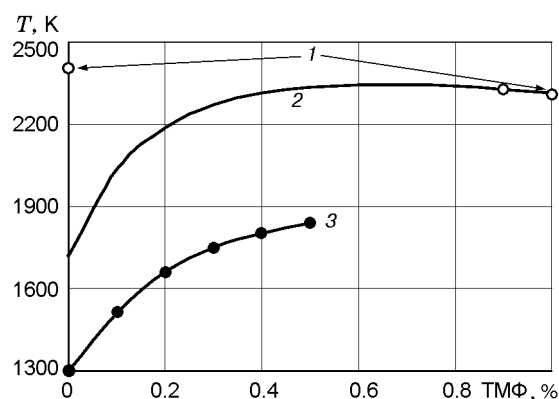
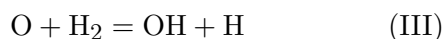
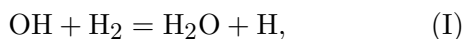


Рис. 4. «Конечная» температура перемешанного свободно-распространяющегося пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61) как функция концентрации добавки ТМФ при $p = 47.5$ Торр, $T_0 = 370$ К:

1 — адиабатическая температура пламени; 2 — расчет температуры пламени на расстоянии 20 см от зоны горения; 3 — конечная температура стабилизированного на горелке пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61)

в постпламенной области, которое определяет сверхравновесные концентрации H , OH и O . Единственным механизмом для достижения конечного равновесия должны быть реакции рекомбинации атомов и радикалов, подобные $\text{H} + \text{H} + \text{M}_i \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$, $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$, где M — любая молекула, или другие реакции, включая каталитические, в результате которых выделяется тепло и система приближается к термодинамическому равновесию.

Экспериментально установлено, что при введении 0.2 % ТМФ в стабилизированное на плоской горелке пламя стехиометрической смеси H_2/O_2 при $p = 47.5$ Торр конечная температура и полнота горения увеличиваются [21]. Результаты экспериментов отражены на рис. 4 (линия 3). Из-за потерь в горелку в случае стабилизированного на горелке пламени адиабатическая температура не достигается. Повышение температуры пламени с введением в смесь добавок ФОС не связано с введением дополнительного топлива в горючую смесь. Результаты расчетов показывают, что равновесная температура пламени стехиометрической смеси при малых добавках (≈ 0.1 %) изменяется незначительно (≈ 3 К).

Рассчитанная адиабатическая температура смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61) при $p = 47.5$ Торр составляет 2408 К. Рассчитанная температура для свободно распространяюще-

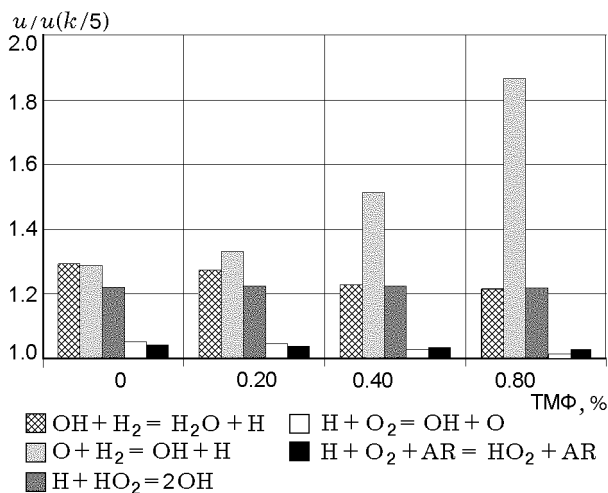


Рис. 5. Анализ чувствительности скорости пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61) при $p = 47.5$ Торр, $T_0 = 370$ К

гося пламени той же смеси на расстоянии 20.0 см от зоны горения равна 1720 К, что ниже адиабатической на ≈ 700 К. Это говорит о том, что при низком давлении равновесная температура на расстоянии меньше 20 см от зоны горения не достигается. Моделирование структуры свободно распространяющегося пламени водородно-кислородной смеси с добавкой ТМФ показало, что (см. рис. 4) с введением ФОС в количестве менее 0.6 % возрастает температура пламени на расстоянии 20 см от зоны горения. Рост конечной температуры пламени при добавлении ФОС связан с катализом реакций рекомбинации Н, О и ОН фосфорсодержащими соединениями. В результате система приближается к термодинамическому равновесию. При концентрации ТМФ ≈ 0.6 % рассчитанная конечная температура пламени (на расстоянии 20.0 см от зоны горения) достигает адиабатического значения.

Анализ чувствительности скорости распространения пламени к константам скоростей основных реакций в механизме окисления водорода (не содержащих фосфора) при разных концентрациях ТМФ показывает, что только константа скорости реакции разветвления цепи (II) оказывает влияние на скорость свободного распространения пламени. С увеличением концентрации добавки ее влияние повышается (рис. 5). С ростом концентрации добавки максимум скорости реакции (II) возрастает, перемещается в область высоких температур и до-

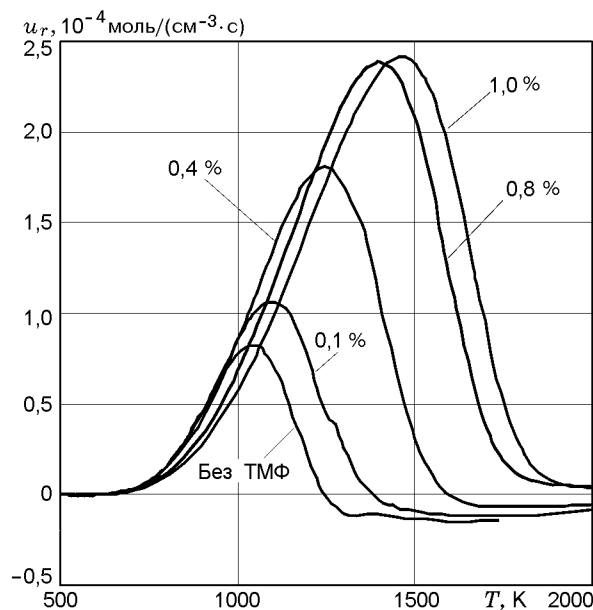
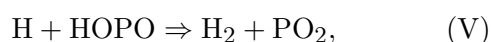


Рис. 6. Скорость реакции (III) как функция температуры пламени смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (26/13/61) без добавки ТМФ и с добавкой ТМФ различной концентрации при $p = 47.5$ Торр, $T_0 = 370$ К

стигает максимума, когда температура становится равновесной (рис. 6). Рост скорости реакции разветвления не связан с ростом концентрации атомов Н. Как видно из рис. 7, при максимальной скорости реакции разветвления концентрация Н падает с увеличением концентрации добавки. Возрастание скорости реакции (II) можно объяснить увеличением экспоненциального фактора константы скорости реакции, связанным с возрастанием температуры пламени. Энергия активации этой реакции равна 14.79 ккал/моль.

Анализ чувствительности констант скоростей реакций, содержащих фосфорорганические компоненты, показал, что скорость свободного распространения пламени сильнее всего зависит от реакций



входящих в каталитический цикл рекомбинаций (рис. 8). Эти реакции играют важную роль в случае промотирования при концентрации

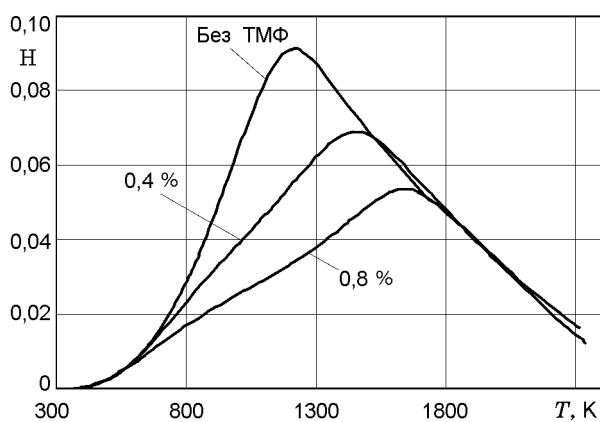


Рис. 7. Мольная доля H в пламени перемешанной смеси $H_2/O_2/Ag$ с добавкой и без добавки ТМФ при $p = 47.5$ Торр

добавки ТМФ менее 0.6 %. Добавка повышает скорость свободного распространения пламени. При мольной концентрации добавки более 0.6 % скорость горения снижает. При этом реакции (IV) и (V) наиболее эффективны. Моделирование с увеличенными в два раза константами скоростей реакций (IV) и (V) показало, что скорость свободного распространения пламени при одинаковых концентрациях добавки растет быстрее, чем при моделировании по обычному механизму, в то же время ингибирующая способность ТМФ начинает проявляться при меньшей концентрации добавки. На рис. 9 представлены вычисленные скорости реакции гибели радикалов (IV) по зоне реакции в зависимости от концентрации добавки. Видно, что максимум скорости реакции (IV) возрастает с увеличением концентрации добавки и смещается в область более высоких температур.

Таким образом, с ростом концентрации добавки, несмотря на уменьшение максимальной концентрации, увеличивается максимум скорости реакции разветвления (см. рис. 6, 7). Каталитические реакции рекомбинации атомов и радикалов (IV)–(VI) становятся механизмом достижения конечного равновесия системы и приводят к росту температуры пламени (см. рис. 4) и скорости его распространения (см. рис. 1, 3). При этом скорость некаталитической тримолекулярной реакции рекомбинации $H + OH + M = H_2O + M$ при низких давлениях мала по сравнению со скоростью реакции каталитической рекомбинации. Температура достигает своего максимального значения

при концентрации ТМФ 0.5 %. При увеличении концентрации добавки выше 0.5 % температура пламени не растет. Реакции каталитической рекомбинации приводят к увеличению скорости обрыва цепей (реакции (IV) и (V)), а это, в свою очередь, к падению суммарной скорости окисления водорода.

В табл. 3 и 4 представлены вычисленные значения скорости W_2 реакции разветвления (II) и скорости W_4 реакции гибели радикала H (IV), взятые в максимальном значении, для пламен смесей различного стехиометрического состава при $p = 47$ Торр (табл. 3) и 760 Торр (табл. 4). В обоих случаях с ростом концентрации добавки и уменьшением стехиометрического коэффициента Φ растут скорости реакций (IV) и (II) и увеличивается их отношение. При низких давлениях это связано с ростом температуры. При атмосферном давлении вклад тримолекулярной реакции рекомбинации $H + OH + M = H_2O + M$ в суммарную скорость рекомбинации резко возрастает. Это приводит к тому, что скорость разветвления растет значительно медленнее скорости обрыва с ростом концентрации добавки. Следствием этого является падение скорости пламени с ростом концентрации добавки.

Эффекты промотирования и ингибирования наблюдались также в пламенах водородно-кислородных смесей с добавками SO_2 и NO [22, 23]. Изучая пламя богатой ($\Phi = 2.0$) перемешанной водородно-кислородной смеси $H_2/O_2/Ag$ с добавкой SO_2 , стабилизированное на плоской горелке при $p = 100 \div 150$ Торр, авторы [22] обнаружили, что добавка 3 % SO_2 приводит к повышению температуры пламени на ≈ 200 К. Вычисленное отношение максимальных скоростей прямой и обратной реакции разветвления (II) увеличивается в пламени смеси с добавкой более чем в 20 раз. Авторы не изучали влияние добавки на скорость распространения пламени, но из измеренных профилей температуры сделано заключение о падении скорости пламени при добавлении SO_2 . Моделирование этой системы показало, что цикл реакций $H + SO_2 + M = HOSO + M$ и $H + HSO_2 = H_2 + SO_2$ является главным в каталитической рекомбинации атомов и радикалов.

В работе [23] проведен теоретический анализ влияния примеси оксида азота в водородно-воздушной смеси на задержку воспламенения при $p = 1$ атм. Расчеты показали, что при температурах, больших 1200 К, добавление NO в

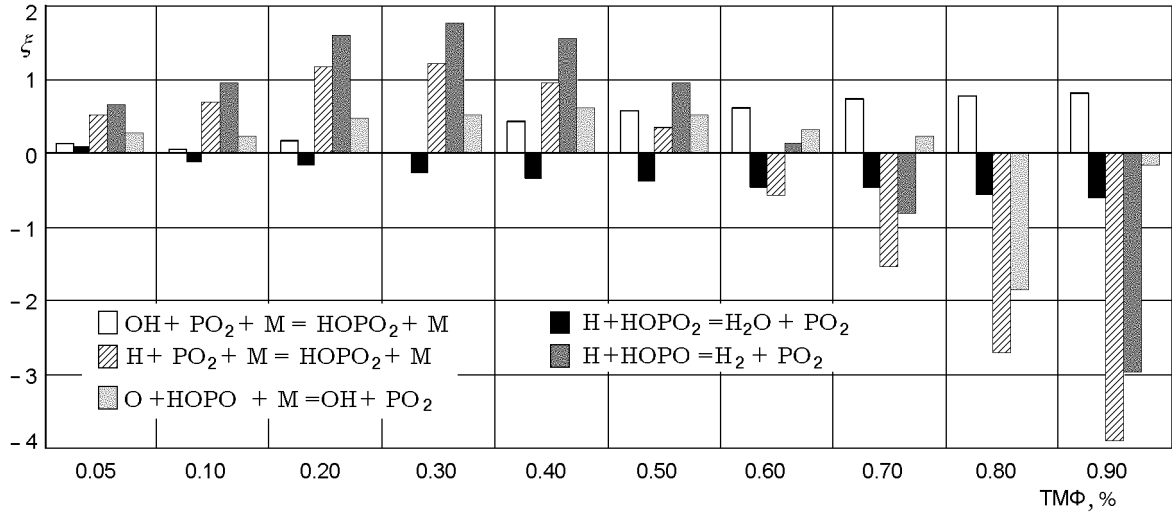


Рис. 8. Влияние варьирования константы скорости элементарной реакции на скорость пламени, определяемую как $\xi = 100 \% \cdot (u - u(k/5)) / u$, где u — скорость свободного распространения пламени смеси $H_2/O_2/Ar$ с добавкой ТМФ различной концентрации при $p = 47.5$ Торр, $u(k/5)$ — скорость свободного распространения пламени, рассчитанная с константой скорости реакции, уменьшенной в пять раз

Таблица 3

Скорости реакции разветвления (II) и реакции гибели радикала H (IV) в водородно-кислородных пламенах различного стехиометрического состава при $p = 47.5$ Торр

ТМФ, %	$H_2/O_2/Ar$ (26.0/16.25/57.75) (бедное пламя)			$H_2/O_2/Ar$ (26.0/13.0/61.0) (стехиометрическое)			$H_2/O_2/Ar$ (26.0/10.83/63.17) (богатое пламя)		
	W_2^{max} , моль/ ($cm^3 \cdot c$)	W_4^{max} , моль/ ($cm^3 \cdot c$)	$W_4^{max} / W_2^{max} \times 100, \%$	W_2^{max} , моль/ ($cm^3 \cdot c$)	W_4^{max} , моль/ ($cm^3 \cdot c$)	$W_4^{max} / W_2^{max} \times 100, \%$	W_2^{max} , моль/ ($cm^3 \cdot c$)	W_4^{max} , моль/ ($cm^3 \cdot c$)	$W_4^{max} / W_2^{max} \times 100, \%$
0.1	$1.25 \cdot 10^{-4}$	$9.10 \cdot 10^{-6}$	7.28	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$8.08 \cdot 10^{-6}$	7.62	$9.03 \cdot 10^{-5}$	$7.06 \cdot 10^{-6}$	7.82
0.4	$2.18 \cdot 10^{-4}$	$2.78 \cdot 10^{-5}$	12.75	$1.81 \cdot 10^{-4}$	$2.41 \cdot 10^{-5}$	13.31	$1.43 \cdot 10^{-4}$	$2.03 \cdot 10^{-5}$	14.20

Таблица 4

Скорости реакции разветвления (II) и реакции гибели радикала H (IV) в водородно-кислородных пламенах различного стехиометрического состава при атмосферном давлении

ТМФ, %	$H_2/O_2/Ar$ (26.0/16.25/57.75) (бедное пламя)			$H_2/O_2/Ar$ (26.0/13.0/61.0) (стехиометрическое)			$H_2/O_2/Ar$ (26.0/10.83/63.17) (богатое пламя)		
	W_2^{max} , моль/ ($cm^3 \cdot c$)	W_4^{max} , моль/ ($cm^3 \cdot c$)	$W_4^{max} / W_2^{max} \times 100, \%$	W_2^{max} , моль/ ($cm^3 \cdot c$)	W_4^{max} , моль/ ($cm^3 \cdot c$)	$W_4^{max} / W_2^{max} \times 100, \%$	W_2^{max} , моль/ ($cm^3 \cdot c$)	W_4^{max} , моль/ ($cm^3 \cdot c$)	$W_4^{max} / W_2^{max} \times 100, \%$
0.1	$6.56 \cdot 10^{-2}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$	2.21	$5.16 \cdot 10^{-2}$	$1.39 \cdot 10^{-3}$	2.69	$4.15 \cdot 10^{-2}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$	3.01
0.4	$8.13 \cdot 10^{-2}$	$5.45 \cdot 10^{-3}$	6.70	$6.23 \cdot 10^{-2}$	$5.02 \cdot 10^{-3}$	8.06	$4.54 \cdot 10^{-2}$	$4.28 \cdot 10^{-3}$	9.43

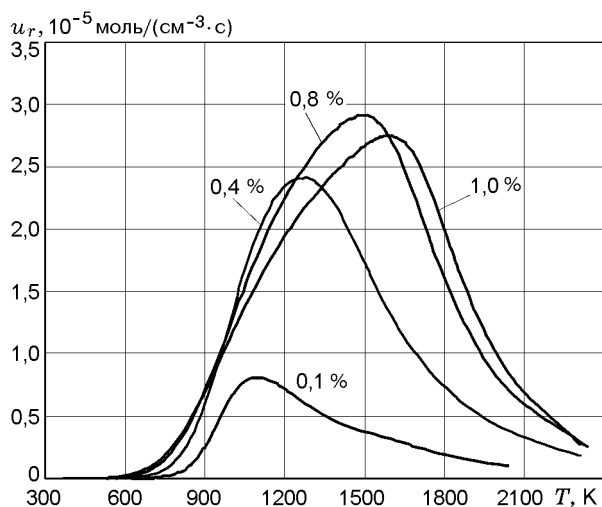


Рис. 9. Влияние концентрации добавки ТМФ на скорость реакции (IV) в пламени перемешанной смеси $H_2/O_2/Ar$ (26/13/61) при $p = 47.5$ Торр, $T_0 = 370$ К

смесь несколько снижает задержку воспламенения, в то же время при понижении температуры задержка увеличивается. В стехиометрической смеси водорода и воздуха добавка NO концентрации $3 \div 5$ % увеличивает период индукции более чем на порядок. Авторы считают, что решающим фактором во влиянии NO на кинетику окисления водорода является то, что NO выступает как своеобразный катализатор в цепи реакций $H + NO + M \rightarrow HNO + M$, $HNO + H \rightarrow H_2 + NO$, $HNO + OH \rightarrow H_2O + NO$, осуществляющих рекомбинацию OH и H.

Таким образом, в пламенах водородно-кислородных смесей с добавками соединений, содержащих атомы серы, фосфора и азота, протекают схожие каталитические циклы реакций рекомбинации, в которых участвуют активные частицы добавки (PO, PO₂, HOPO, HOPO₂ в случае фосфорсодержащих соединений; SO, SO₂, HOSO, HOSO₂ в случае серосодержащих соединений; NO_x, HONO, HNO в случае азотсодержащих соединений), которые оказывают промотирующее или ингибирующее влияние на процессы горения водородно-кислородных смесей (скорость распространения, задержку воспламенения, пределы воспламенения).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе путем моделирования детально исследовано влияние добавок триметилфосфата на пламя водородно-кислородных смесей

различного стехиометрического состава в диапазоне давлений $47.5 \div 1$ Торр. Обнаружены эффекты промотирования при субатмосферных давлениях и ингибирования при атмосферном давлении. Проведенный анализ показал, что за оба явления ответственны реакции каталитической рекомбинации. В случае субатмосферных давлений промотирующий эффект и его возрастание с увеличением концентрации добавки связаны с увеличением константы скорости реакции разветвления $H + O_2 = OH + O$ в связи с ростом температуры. Рост температуры вызван катализом реакций рекомбинации фосфорсодержащими соединениями, что приводит к выделению тепла и ускорению приближения системы к термодинамическому равновесию. С ростом концентрации добавки растут как скорость разветвления, так и скорость обрыва цепей. Однако превалирует рост скорости реакции разветвления, вследствие чего увеличивается скорость пламени. В случае пламен при атмосферном давлении, когда температура пламени близка к адиабатически равновесной, введение добавки приводит к увеличению скорости гибели активных частиц пламени и, как следствие, к падению скорости распространения с увеличением концентрации добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Warnatz J.** Calculation of the structure of laminar flat flames II: Flame velocity of freely propagating hydrogen-air and hydrogen-oxygen flames // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1978. V. 82. P. 643.
2. **Vagelopoulos C. M., Egolfopoulos F. N., Law C. K.** Further considerations on the determination of laminar flame speeds with the counterflow twin flame technique // *Twenty-Fifth Symp. (Intern.) on Combustion*. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1994. P. 1341.
3. **Egolfopoulos F. N., Law C. K.** A kinetic criterion of flammability limits: the cho-inert system // *Twenty-Third Symp. (Intern.) on Combustion*. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1990. P. 333.
4. **Brown N. J., Eberius K. H., Fristrom R. M., et al.** Low pressure hydrogen- oxygen flame studies // *Combust. Flame*. 1978. V. 33. P. 151.
5. **Dixon-Lewis G., Sutton M. M., Willams A.** Flame structure and flame reaction kinetic. vii. structure, properties, and mechanism of a rich hydrogen+nitrogen+oxygen flame at low pressure // *Proc. Roy. Soc. Ser. A*. 1970. V. 317. P. 227–234.
6. **Vandooren J., Bian J.** Validation of H_2/O_2 Reaction mechanisms by comparison with the

- experimental structure of a rich hydrogen-oxygen flame // Twenty-Third Sympos. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Institute, 1990. P. 839.
7. **Коробейничев О. П., Шварцберг В. М., Ильин С. Б. и др.** 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.
 8. **Warnatz J.** Combustion Chemistry. New York: Springer, 1984.
 9. **Hastie J. W., Bonnell D. W.** Molecular chemistry of inhibited combustion systems // National Bureau of Standards Report. 1980. No NBSIR 80-2169.
 10. **Twarowski A. J.** The temperature dependence of $H + OH$ recombination in phosphorus oxide containing combustion gases // Combust. Flame. 1996. V. 105. P. 407–413.
 11. **Korobeinichev O. P., Ilyin 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. Flame. 2000. V. 121. P. 593–609.
 12. **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 $H_2 + O_2$ and Ar // Combust. Flame. 2001. V. 125. P. 744.
 13. **Werner J. H., Cool T. A.** A kinetic model for decomposition of dmmp in a hydrogen/oxygen flame // Combust. Flame. 1999. V. 117. P. 78.
 14. **Melius C.** <http://herzberg.ca.sandia.gov/carlmelius.html>
 15. **Glaude P. A., Melius C., Pitz W. J., Westbrook C. K.** Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for incineration of organophosphorus and fluoro-organophosphorus compounds // Proc. Combust. Inst. 2002. V. 29. P. 2469–2476.
 16. **Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., et al.** Flame inhibition by phosphorus-containing compounds in lean and rich propane flames // Proc. Combust. Inst. 2004. V. 30, N 2. P. 2353–2360.
 17. **Haworth N. L., Vascak G. B., Mackie J. C.** The role of phosphorus dioxide in the $H + OH$ recombination reaction: Ab initio quantum chemical computation of thermochemical and rate parameters // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106, N 8. P. 1533–1541.
 18. **Бабкин В. С., Вьюн А. В.** Ингибирование водородо-воздушных пламен при высоких давлениях // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 5. С. 8–13.
 19. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.** PREMIX // Sandia National Laboratories Report. 1990. N SAND85-8240.
 20. **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 Report. 19. N SAND89-8009B.
 21. **Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Chernov A. A.** The destruction chemistry of organophosphorus compounds in flames — II: structure of hydrogen-oxygen flame doped with trimethyl phosphate // Combust. Flame. 1999. V. 118. P. 727–732.
 22. **Zachariah M. R., Smith O. I.** Sulfur chemistry in $H_2/O_2/SO_2$ flames // Combust. Flame. 1987. V. 69. P. 125–139.
 23. **Строкин В. Н., Хайлов В. М.** К вопросу о влиянии окиси азота на задержку воспламенения водорода в воздухе // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 2. С. 230–235.

*Поступила в редакцию 26/VII 2005 г.,
в окончательном варианте — 25/X 2005 г.*