

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК NO и NO₂ НА БОГАТОЕ ПЛАМЯ ВОДОРОДА МЕТОДОМ МЕЧЕННЫХ АТОМОВ В ЧИСЛЕННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

В. А. Бунев

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

Методом меченых атомов в численном моделировании исследованы особенности действия добавок оксидов азота NO и NO₂ на пламя богатых смесей водорода с воздухом. Показано, что действие этих добавок не однотипно. Оба оксида ускоряют образование OH и H₂O в низкотемпературной зоне фронта. Добавки NO уменьшают первый максимум в профиле OH и нормальную скорость распространения пламени. Добавки NO₂ увеличивают первый максимум в профиле OH и не изменяют нормальную скорость распространения пламени.

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

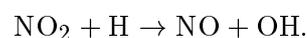
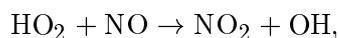
ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] приведены данные о том, что оксид азота NO является промотором процесса самовоспламенения углеводородов, CO и водорода. Окисление метанола воздухом при давлении 10 атм в диапазоне температур 700 ÷ 1100 K также ускоряется добавками NO и NO₂ [2]. Считается [1, 2], что реакциями, увеличивающими скорость образования гидроксила OH и воды H₂O, являются реакции NO + HO₂ → NO₂ + OH, CH₃OH + OH → H₂O + CH₂OH (либо CH₃O), CH₃O₂ + NO → CH₃O + NO₂, NO₂ + H → NO + OH. При окислении водорода такими реакциями будут NO + HO₂ → NO₂ + OH, NO₂ + H → NO + OH, OH + H₂ → H₂O + H. Имеет место цикличность превращений: вначале NO переходит в NO₂, далее NO₂ в NO. Соответственно, при добавлении NO при окислении водорода появляется новый канал образования OH наряду с реакцией квадратичного разветвления H + HO₂ → 2OH и реакцией разветвления H + O₂ → OH + O. Следует добавить, что в условиях самовоспламенения смесей водорода и углеводородов с воздухом действие добавок NO и NO₂ на процесс самовоспламенения неоднозначно. В зависимости от начальных параметров эти добавки могут быть промоторами или ингибиторами [3–5]. Так, например, в [5] показано, что при низких концентрациях оксид NO промотирует реакцию водорода с кислородом, а при высоких концентрациях — ингибирует.

В условиях распространения пламени по

смесям водорода с воздухом оксид азота NO проявляет ингибирующие свойства [6]. При добавке NO наблюдается сужение области распространения пламени в этих смесях. Различный характер действия активных добавок на процессы самовоспламенения и распространения пламени известен давно [7]. В работе [7] сделан вывод о том, что механизм самовоспламенения отличается от механизма воспламенения от фронта пламени.

Различный характер воздействия добавок на процессы самовоспламенения и распространения пламени можно связать с существенным влиянием диффузии активных частиц в низкотемпературную зону фронта пламени. В работе [8] было показано, что в богатых смесях водорода с воздухом диффузия атомов водорода из высокотемпературной зоны пламени в низкотемпературную приводит к образованию в начале фронта больших концентраций гидроксила. Имеются, по крайней мере, два максимума в профиле концентраций гидроксила OH. Диффузия атомов H приводит к образованию HO₂ уже в начале фронта. Соответственно, уже в низкотемпературной зоне фронта при добавлении NO в смесь должны идти реакции



Появление в низкотемпературной зоне фронта дополнительного канала образования гидроксила OH при добавлении NO должно

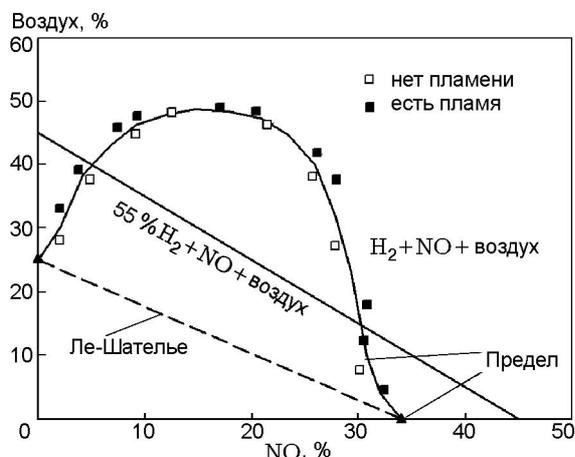


Рис. 1. Богатый предел распространения пламени в смесях $H_2 + NO + \text{воздух}$ (по [6])

приводить к промотированию процесса распространения пламени. Однако добавление NO в богатые смеси водорода с воздухом вызывает ингибирование процесса. На рис. 1 представлена зависимость нижнего концентрационного предела по воздуху (для богатого предела распространения пламени по водороду) от концентрации добавки NO в смеси водорода с воздухом (по [6]). Прямая линия, соединяющая концентрационные пределы для смесей $H_2/\text{воздух}$ и смесей H_2/NO , соответствует правилу Ле-Шателье для окислителей. Первоначально правило Ле-Шателье было применено к смесям с несколькими топливами и одним окислителем. Поскольку смеси топливо — окислитель симметричны относительно компонентов, то это правило можно записать для смесей с несколькими окислителями и одним топливом [9]. В этом случае прямая линия, соединяющая точки с предельными концентрациями окислителей в координатах «окислитель 1 (воздух) — окислитель 2 (NO)», будет соответствовать правилу Ле-Шателье для окислителей. Из рисунка видно, что добавки NO сокращают область существования пламени, т. е. ингибируют процесс распространения пламени в смесях водорода с воздухом. Можно также сделать вывод, что ингибирующая эффективность действия оксида азота относительно низкая. Оценки (по данным [6]) показывают, что при относительно низких количествах добавки темп снижения предельной богатой (объемной) концентрации водорода составляет 4.5 % на 1 % добавленного оксида NO. Такой темп снижения соответствует теплофизическому воздействию углево-

дородов на богатые концентрационные пределы для смесей водорода с воздухом [10]. Известно, что теплофизическое воздействие существенно слабее химического воздействия. Таким образом, добавки NO в смеси водорода с воздухом в условиях самовоспламенения и распространения пламени действуют по-разному.

Цель работы — исследование с помощью метода меченых атомов в численном моделировании особенностей действия добавок NO и NO_2 на распространение плоского ламинарного пламени в богатых смесях водорода с воздухом.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численное моделирование процессов горения, распространения пламени, самовоспламенения и т. д. позволяет применить метод меченых атомов. В рамках этого метода можно использовать не только метку в виде изотопа, но и меченый атом с теми же физическими и химическими характеристиками, что и немеченый атом. Простой вариант метода меченых атомов в численном моделировании был применен, например, в работе [11], в которой было показано, что CO_2 , добавленный в пламя метана, участвует в реакциях и его роль не сводится к роли инертного разбавителя. Рассматривались два варианта: а) добавленная частица CO_2 участвовала в соответствующих реакциях; б) добавленная частица CO_2 была обозначена как FCO_2 и не участвовала в реакциях. Однако в этом простом варианте метода нельзя узнать судьбу самой частицы CO_2 : каким образом, с какой скоростью и в какие частицы продуктов сгорания перешли атомы CO_2 . Чтобы ответить на эти вопросы, необходимо помечать не молекулу как целое, а один из ее атомов. Метод меченых атомов в численном моделировании предложен в [12].

Численное моделирование распространения пламени по смесям водород/NO(NO_2)/воздух проводилось с помощью пакета программ [13, 14] и кинетической схемы GRI-Mech 3.0 [15]. Из этой схемы были удалены все реакции с участием углеродсодержащих компонентов. Для изучения роли добавок молекул NO и NO_2 в распространении пламени в богатой смеси водорода с воздухом применялся метод меченых атомов в численном моделировании. Метка помещалась на молекулы NO (или NO_2). Вместо NO рассматривалась молекула NR, т. е. символ кислорода O в молекуле NO был заменен

символом кислорода R. Атом кислорода R имеет те же химические и физические свойства, что и атом кислорода O. Модифицированная схема реакций содержит 230 реакций для 33 частиц. Из кинетической схемы GRI-Mech 3.0 были взяты только реакции окисления водорода и азотный блок. Модифицированная таким образом кинетическая схема GRI-Mech 3.0 позволяет исследовать методом меченых атомов в численном моделировании особенности влияния добавок NO и NO₂ на распространение пламени в смесях водорода с воздухом.

Точность расчета и сходимость решения определяются числом точек на области интегрирования. В данной работе оно составило 200. Положение холодной границы — (−8) см, положение горячей границы — (+40) см. Начало координат помещено в точку с температурой во фронте пламени 400 К.

Модифицированная кинетическая схема для расчета нормальной скорости распространения пламени была протестирована сопоставлением с расчетами скорости по сокращенной исходной схеме GRI-Mech 3.0. Проведено сравнение данных по нормальным скоростям, по профилям температуры, концентраций конечных продуктов и активных радикалов, полученным расчетами по схеме GRI-Mech 3.0 и по модифицированной схеме. Данные численного моделирования получены для двух смесей: 55 % H₂ + 9.45 % NR + N₂ и 55 % H₂ + 4.725 % NO + 4.725 % NR + N₂, которые отличаются только тем, что во второй смеси половина меченых молекул NR заменена молекулами NO. Анализ результатов моделирования показал, что для этих двух смесей имеется хорошее совпадение нормальных скоростей распространения пламени, профилей температур и концентраций для H₂O и активных частиц. На рис. 2 приведены результаты сравнения профилей концентраций H₂O и атома H. Отсюда можно сделать вывод, что модифицированная схема моделирования не содержит ошибок и ее можно использовать при исследовании процессов в пламени смесей водорода с воздухом и с добавками NO и NO₂. Программа для расчета равновесного состояния трансформирована с учетом особенностей схемы окисления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования выбрана богатая смесь: 55 % H₂ + воздух. Добавление NR (или NR₂) осуществлялось при постоянной концентрации

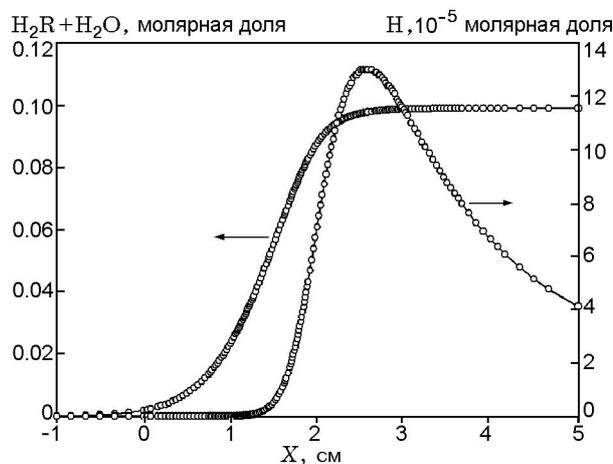


Рис. 2. Сравнение профилей концентраций H₂O + H₂R и атома H во фронте пламени смесей 55 % H₂ + 9.45 % NR + N₂ (линии) и 55 % H₂ + 4.725 % NR + 4.725 % NO + N₂ (кружки)

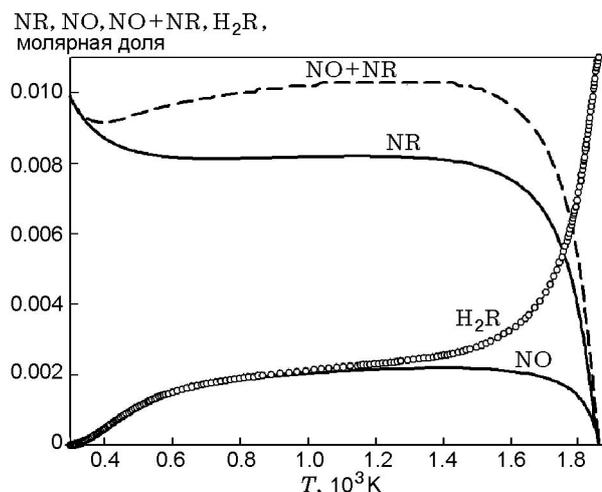
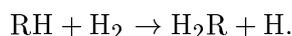
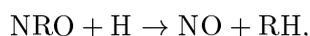
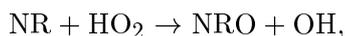


Рис. 3. Профили концентраций NR, NO, NO + NR, H₂R во фронте пламени смеси 55 % H₂ + 1 % NR + воздух

водорода. На рис. 3 приведены профили концентраций исходных молекул NR, образующихся во фронте пламени NO, и суммы оксидов NO + NR. Видно, что количество меченого NR резко сокращается в низкотемпературной зоне фронта (300 ÷ 600 К). Общее количество NO + NR вначале также резко сокращается, но затем достигает первоначального значения. При этом, как показывает анализ результатов, меченый атом кислорода переходит из NR в молекулы воды H₂R (см. рис. 3). В высокотемпературной

зоне скорость уменьшения концентрации NR резко падает и концентрация NR практически не зависит от температуры во фронте пламени в диапазоне $600 \div 1400$ К. Образование воды H_2R с участием NR происходит в результате реакций



Дополнительный канал образования гидроксила приводит к более высокой его концентрации в области низких температур (рис. 4). Однако выше 500 К суммарная концентрация $OH + RH$ ниже, чем в пламени без добавки оксида азота. Увеличение концентрации добавки NO приводит к уменьшению первого и второго максимумов в профиле OH. Отсюда следует, что ингибирующий эффект добавок NO на пламя водорода связан с подавлением образования гидроксила OH в диапазоне температур $500 \div 1700$ К.

Как показано в [8, 16], активные ингибиторы окисления водорода, к которым относятся углеводороды, эффективно понижают в первую очередь концентрацию OH в низкотемпературной зоне фронта. Добавки ингибитора в количестве 0.5% полностью подавляют первый максимум в профиле OH. Однако оксид NO, ингибирующий распространение пламени по смесям водорода с воздухом, действует принципиально по-другому. Различный характер действия

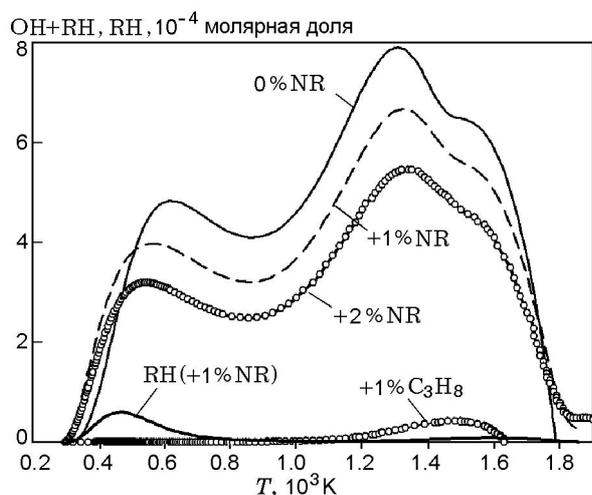
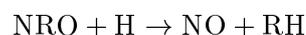
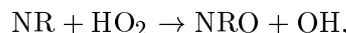


Рис. 4. Профили концентраций RH, RH + OH во фронте пламени смеси $55\% H_2 + 1\% NR$ ($2\% NR$, $1\% C_3H_8$) + воздух

ингибирующих добавок NO и C_3H_8 на пламя водорода иллюстрирует рис. 4. Если пропан в количестве 1% существенно уменьшает концентрацию OH в пламени и полностью подавляет первый максимум в профиле OH, то добавка NO в количестве 1% приводит к незначительному снижению пиковых концентраций OH. Можно сделать вывод, что NO оказывает достаточно слабое ингибирующее воздействие на пламя водорода.

Активное образование NO_2 происходит в низкотемпературной зоне, в диапазоне температур $300 \div 700$ К (рис. 5). Молекулы диоксида азота представлены в основном молекулами с одной меткой NRO. Концентрации NO_2 без метки и NR_2 с двумя метками на порядки меньше концентрации NRO. В области температур выше $600 \div 700$ К молекулы NO_2 практически отсутствуют. Другими словами, промотирующий эффект добавок NR заканчивается в низкотемпературной области.

Появление дополнительного канала образования гидроксила OH по реакциям



приводит к тому, что суммарная концентрация $OH + RH$ в низкотемпературной зоне превышает концентрацию OH во фронте пламени смеси без добавки NR. Это, естественно, приводит к более высокой скорости образования

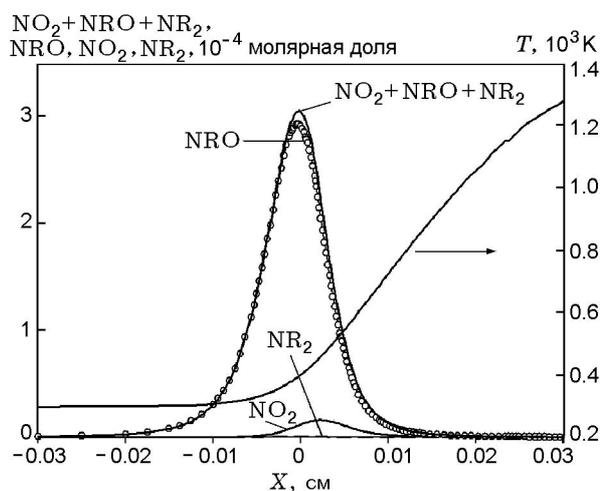


Рис. 5. Профили концентраций NRO, NO_2 , NR_2 , $NRO + NO_2 + NR_2$ и профиль температуры во фронте пламени смеси $55\% H_2 + 1\% NR$ + воздух

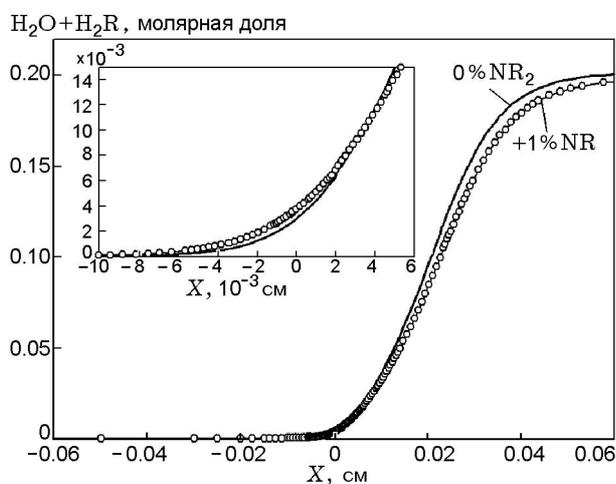


Рис. 6. Профили концентраций $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{R}$ во фронте пламени смесей 55 % $\text{H}_2 + 1$ % $\text{NR} +$ воздух и 55 % $\text{H}_2 +$ воздух

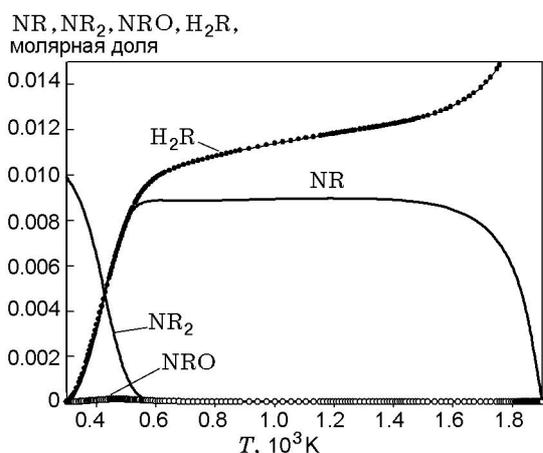


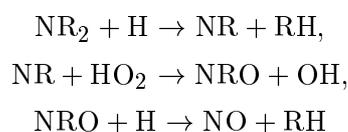
Рис. 7. Профили концентраций NR , NR_2 , NRO , H_2R во фронте пламени смеси 55 % $\text{H}_2 + 1$ % $\text{NR}_2 +$ воздух

H_2O (рис. 6). Увеличение скорости образования воды в начале фронта является следствием прототирующего действия добавки NR . Однако этот прототирующий эффект исчезает в высокотемпературной области фронта. Здесь суммарная концентрация $\text{OH} + \text{RH}$ ниже, а вода образуется с меньшей скоростью, чем в пламени без добавки NR .

Действие добавок NR_2 на распространение пламени в смесях 55 % H_2 с воздухом существенно отличается от действия добавок NR . Если при добавлении 2 % NR скорость распространения пламени снижается с 239 до

190 см/с, то добавление 2 % NR_2 не изменяет нормальную скорость пламени. Добавленный диоксид азота исчезает в области низких температур во фронте пламени (рис. 7). Видно, что исходный диоксид азота NR_2 полностью расходуется в диапазоне температур 300 ÷ 550 К. Из NR_2 образуются оксид NR и вода H_2R . Их суммарная концентрация практически равна исходной концентрации атома R , находящегося в молекулярных соединениях. Другими словами, практически весь меченый кислород из NR_2 перешел в молекулы NR и H_2R в области температур 300 ÷ 550 К. При температурах выше 550 К концентрация NR не зависит от температуры вплоть до 1400 ÷ 1500 К. Превращение диоксида азота в оксид на ранних стадиях процесса свойственно не только пламени. То же самое имеет место и в условиях детонации. Как показано в [17], в волне детонации по бедной или богатой смеси $\text{H}_2/\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ вначале N_2O_4 полностью распадается с образованием NO_2 , затем через некоторый промежуток времени, в течение которого концентрация NO_2 остается практически постоянной, NO_2 полностью превращается в NO . Далее через некоторый промежуток времени, в течение которого концентрация NO остается практически постоянной, NO реагирует с образованием воды и азота. Соответственно, в зависимости температуры от времени имеется ступенька — интервал времени, в котором температура практически не растет, а NO не расходуется. Двухстадийность наблюдалась и в [18] для пламени стехиометрической смеси H_2/NO_2 . На первой стадии температура во фронте пламени достигала 1550 °С, хотя расчетная температура этого пламени 2933 °С.

На рис. 8 видно, что первый максимум в профиле $\text{OH} + \text{RH}$ при добавлении 1 % NR_2 почти в два раза превышает первый максимум OH без добавок NR_2 . Кроме того, первый пик определяется в основном большой концентрацией RH и сдвинут в область более низких температур. Другими словами, благодаря реакциям

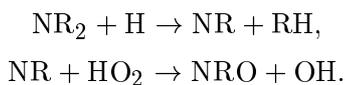


в низкотемпературной зоне появляется дополнительный канал образования гидроксила. Соответственно, скорость образования воды в на-

чале зоны пламени должна быть выше скорости образования воды в пламени без добавки NR_2 . Видно, что в диапазоне температур $300 \div 600$ К суммарная концентрация гидроксила превышает концентрацию OH в пламени без добавки NR_2 , а в диапазоне $600 \div 1300$ К — немного меньше. В диапазоне $1300 \div 1900$ К гидроксила опять образуется больше при наличии NR_2 в исходной смеси. При увеличении добавки NR_2 первый максимум в профиле $\text{OH} + \text{RH}$ растет. Соответственно, увеличивается скорость образования воды. Однако значение нормальной скорости распространения пламени при этом не изменяется.

На рис. 9 приведен профиль концентрации воды для двух случаев: без добавки NR_2 и с добавкой 1% NR_2 . Видно, что в низкотемпературной зоне пламени воды образуется больше, если в смесь добавлен NR_2 . Есть также диапазон температур, в котором концентрация воды немного меньше в присутствии NR_2 . При температурах выше 1400 К концентрация воды опять превышает концентрацию воды в продуктах сгорания смеси без добавки NR_2 .

Таким образом, анализ результатов, полученных методом меченых атомов в численном моделировании, показывает, что добавки NO и NO_2 действуют по-разному на пламя богатой смеси водорода с воздухом. При этом реакции (цикличность превращений NO в NO_2 и NO_2 в NO) в низкотемпературной зоне одни и те же:



Отличие заключается в том, что добавка диоксида азота увеличивает концентрацию OH в первом максимуме, а добавка оксида — уменьшает. При этом NR_2 полностью исчезает в начале фронта пламени с образованием NR и H_2R . В высокотемпературной зоне фронта пламени диоксида NR_2 уже нет, присутствует только оксид NR . Поэтому в высокотемпературной зоне фронта действует не исходный NR_2 , а NR , так же как и при добавке NR . За счет увеличения скорости образования OH и H_2O в низкотемпературной зоне фронта при добавке NR_2 нормальная скорость распространения пламени практически не меняется, в то время как при добавке NR она уменьшается. В работе [1] показана однотипность действия NR и NR_2 на самовоспламенение метановых смесей с воздухом. В условиях распространения

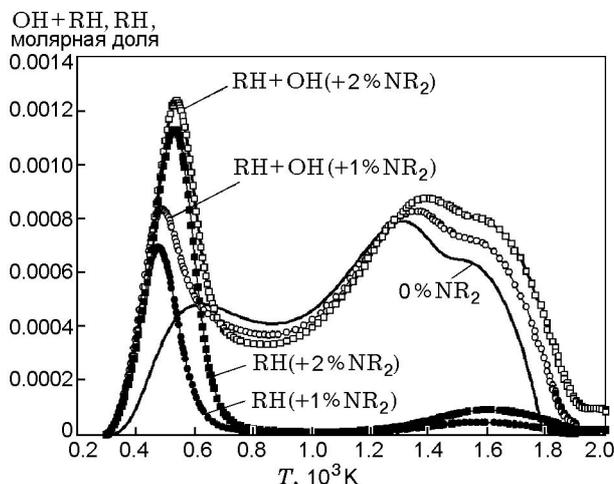


Рис. 8. Профили концентраций RH и $\text{RH} + \text{OH}$ во фронте пламени смесей 55% H_2 + 1% (2%) NR_2 + воздух и 55% H_2 + воздух

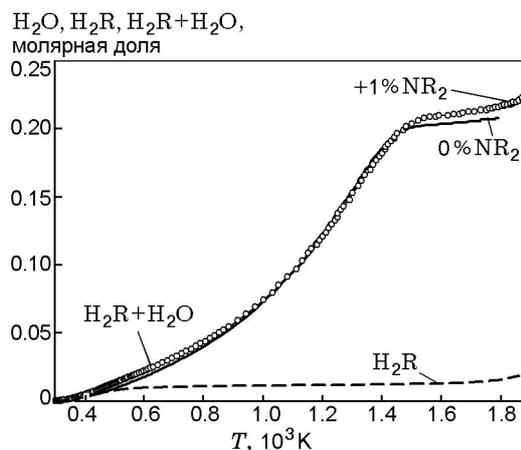


Рис. 9. Профили концентраций H_2O , $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{R}$, H_2R во фронте пламени смесей 55% H_2 + 1% NR_2 + воздух и 55% H_2 + воздух

пламени по смесям водорода с воздухом добавки NR и NR_2 действуют по-разному, несмотря на то, что в низкотемпературной зоне фронта (до первого максимума в профиле OH) добавки NR и NR_2 ускоряют образование гидроксила и конечного продукта — воды. В высокотемпературной зоне и в том и в другом случае действует только NR и его концентрация практически не меняется. Расходование NR происходит только на заключительной стадии превращения исходных компонентов. Учитывая литературные данные и результаты этой работы, можно сделать вывод, что действие NR или NR_2 на процессы горения зависит от началь-

ных условий, состава смеси, концентрации добавок и самого процесса горения. Применение метода меченых атомов в численном моделировании позволило получить сведения о судьбе добавленных оксидов азота, о том, в каких продуктах оказался кислород из оксидов азота, в каком количестве и с какой скоростью.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Konnov A. A., Zhu J. N., Bromly J. H., Zhang D.** The effect of NO and NO₂ on the partial oxidation of methane: experiments and modeling // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30. — P. 1093–1100.
2. **Dayma G., Ali K. H., Dagaut Ph.** Experimental and detailed kinetic modeling study of the high pressure oxidation of methanol sensitized by nitric oxide and nitrogen dioxide // Proc. Combust. Inst. — 2007. — V. 31. — P. 411–418.
3. **Dagaut Ph., Nicolle A.** Experimental and detailed kinetic modeling of the effect of exhaust gas on fuel combustion: mutual sensitization of the oxidation of nitric oxide and methane over extended temperature and pressure ranges // Combust. Flame. — 2005. — V. 140. — P. 161–171.
4. **Соколик А. С.** Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. — М.: Изд-во АН СССР, 1960.
5. **Sawyer R. F., Glassman I.** The reactions of hydrogen with nitrogen dioxide, oxygen, and mixtures of oxygen and nitric oxide // Proc. Combust. Inst. — 1969. — V. 20. — P. 469–479.
6. **Scott F. E., Van Dolah R. W., Zabetakis M. G.** Flammability characteristics of the system H₂—NO—N₂O—air // Proc. Combust. Inst. — 1957. — V. 6. — P. 540–545.
7. **Кондратьев В. Н.** Кинетика химических газовых реакций. — М.: Изд-во АН СССР, 1958.
8. **Bunев V. A., Babkin V. S.** Effect of propylene additives on rich hydrogen-air flames // Mendeleev Communications. — 2006. — N 2. — P. 104–105.
9. **Бунев В. А., Бабкин В. С.** О пределах распространения пламени для многокомпонентных окислителей // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 3. — С. 465–467.
10. **Замашников В. В., Бунев В. А.** Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 4. — С. 15–24.
11. **Liu F., Guo H., Smallwood G. J.** The chemical effect of CO₂ replacement of N₂ in air on the burning velocity of CH₄ and H₂ premixed flames // Combust. Flame. — 2003. — V. 13. — P. 495–497.
12. **Бунев В. А., Бакланов А. В., Намятов И. Г., Замашников В. В., Бабкин В. С.** Метод меченых атомов в численном моделировании процессов горения // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 6. — С. 3–12.
13. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.** PREMIX // Sandia National Laboratories Report. — N SAND85-8240.
14. **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. — N SAND 89-8009B.
15. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C. Jr, Lissianski V. V., Qin Z.** GRI-Mech 3.0. — 1999. — http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
16. **Бунев В. А., Намятов И. Г., Бабкин В. С.** О механизме ингибирования пропаном пламени водорода // Хим. физика. — 2007. — Т. 26, № 9. — С. 39–45.
17. **Joubert F., Desbordes D., Presles H.-N.** Detonation cellular structure in NO₂/N₂O₄-fuel gaseous mixtures // Combust. Flame. — 2008. — V. 152. — P. 482–495.
18. **Parker W. G., Wolfhard H. G.** Some characteristics of flames supported by NO and NO₂ // Proc. Combust. Inst. — 1953. — V. 4. — P. 420–428.

*Поступила в редакцию 25/1 2008 г.,
в окончательном варианте — 6/XI 2008 г.*