

УДК 621.43.056+519.6

**Канд. техн. наук Д. А. Долматов***Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», г. Харьков*

## **ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ НА СКОРОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА – РАСХОДОВАНИЯ КОМПОНЕНТ МЕТАНО-ВОЗДУШНОГО ПЛАМЕНИ**

*Статья посвящена исследованию влияния концентраций свободных радикалов на скорость производства-расходования формальдегида в высокотемпературных зонах стехиометрических и богатых метано-воздушных пламен. Рассмотрен механизм формирования  $\text{CH}_2\text{O}$  при вариационном составе сопряженных углеводородных компонент, изучена зависимость скорости производства-расходования от присутствия в реакционной зоне важнейших эмиссионных составляющих (оксида азота  $\text{NO}$  и монооксида углерода  $\text{CO}$ ). Показаны особенности поведения скорости образования-распада при различных начальных составах смеси и эффективных температурах реакционной зоны.*

**Ключевые слова:** генеральный баланс, концентрация, скорость производства-расходования, свободный радикал.

### **Введение и постановка задачи**

Для реакций горения (в особенности – средних и тяжелых углеводородов) характерно значительное число реакций генерации и расходования промежуточных (и основных) компонент, исключая простые аналитические пути исследования влияния граничных условий на процесс горения. Вместе с тем крайне информативным методом исследования и прогнозирования характеристик пламени является анализ баланса производства-расхода (БПР) характерных компонент – как для постановки задачи практического исследования, так и с точки зрения разработки механизмов фильтрации генеральных балансов [1, 2, 3]. Поскольку любая реакция (кроме необратимых мономолекулярных) подразумевает участие нескольких реагентов, БПР каждого вещества, помимо общей оценки числа каналов позволит выявить взаимосвязь между концентрациями веществ. Процессы в проточных камерах сгорания весьма значительно отличаются от реакторных – как в силу наличия дополнительных источников производства и расхода компонент, помимо химических реакций (диффузия и движение газа), так и по причине более сложного процесса горения [4]. В настоящее время при моделировании горения углеводородного топлива невозможно выделить одинарную скорость-определяющую реакцию, даже при условии медленного начального расщепления молекул топлива, т.к. производство всех компонент является функцией очень большого числа переменных и представляет собой многосвязный физический процесс, зависящий от пространственного распределения концентраций реагентов. В особенности

это относится к медленным реакциям с участием гидроксильных и кислородных радикалов, т.е. частиц, задействованных в наибольшем количестве реакций и притом сильно зависящих от температуры среды [2, 3, 5].

Одной из первоочередных задач современной физической химии углеводородных пламен является изучение поведения концентрации и скорости образования – распада формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$  и его возбужденных изомеров – т.е., веществ, оказывающих значительное влияние на формирование фронта пламени и скорость горения [1, 6]. Хотя  $\text{CH}_2\text{O}$  вовлечен в относительно небольшое (по сравнению с  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}$  и др.) число реакций (14 прямых и 11 обратных реакций образования, соответственно 11 прямых и 14 обратных реакций распада, [1]), прямое экстремальное исследование функции скорости  $v_{\Sigma}$  (см. формулу (1)) невозможно в силу очень большого числа переменных – как независимых, так и связанных в силу особенностей их производства из исходного топлива [7].

С точки зрения удобства анализа результатов расчета скоростей реакции и квазиравновесных концентраций  $\text{CH}_2\text{O}$  наилучшим решением является изучение как функции двух переменных при различном содержании компонент, оказывающих принципиальное воздействие на БПР – в первую очередь, влияющих на смену скорость-определяющего базиса. Уравнения взаимосвязи для сопряженных компонент задаются в соответствии с полуэмпирическими зависимостями и данными аналитических исследований структуры реагирующих смесей [7, 8]. В целях упрощения методики анализа баланса принимается

допущение о постоянстве концентраций всех участвующих в интересующих нас реакциях веществ в моделируемой части реактора (нивелирование криптонестационарных эффектов, связанных с выработкой или перепроизводством реагента, производится по методу установления псевдоравновесной концентрации) и общей стационарности процесса. Концентрация обобщенной частицы среды  $[M^*]$  рассчитывается по уравнению для метановых пламен, не содержащих соединений с углеродным числом 2 и больше [1], что вполне оправдано для математических моделей, не учитывающих механизм сажеобразования.

В уравнении (1) для удобства записи и в силу отсутствия моделирования собственно течения используются равновесные значения концентраций компонент (см. выше).

В качестве переменных исследования в настоящей работе выбраны следующие величины: эффективная температура реагирующей смеси  $T$  (в диапазоне от 1500 до 2223 К; локальный заброс температуры для богатых смесей не учитывается в силу малого влияния на процесс); стартовый коэффициент избытка воздуха  $\alpha$  (от 0,7 до 1,0); концентрации: атомарного кислорода  $O$  (здесь и далее – осреднение параметров для спектра возбужденных состояний по нормальному

вероятностному распределению частиц по энергиям и для заданной эффективной температуры [9, 12]); гидроксид  $OH$ ; атомарного водорода  $H$  (значимые концентрации только для  $T > 1800$  К); радикала  $HO_2$ ; атомарного азота  $N$  (суммарное ожидание для комплексного механизма); оксида азота IV  $NO_2$  (скорость термического распада полагается достаточно низкой для участия в реакции генерации  $CH_2O$ ); суммарной концентрации кислородных соединений азота  $NO_x$  (оказывают влияние в силу сопряженности с гидратными и метильными радикалами); суммарной концентрации циановых радикалов  $CN$  (сопряжены с метильными и карбоксильными радикалами и частицами); угарного газа  $CO$  (все метастабильные состояния). Уровень пороговых концентраций всех компонент выбран в соответствии с экспериментальными данными ЛИФ-спектроскопии и других методов исследования метановых пламен.

### Моделирование БПР

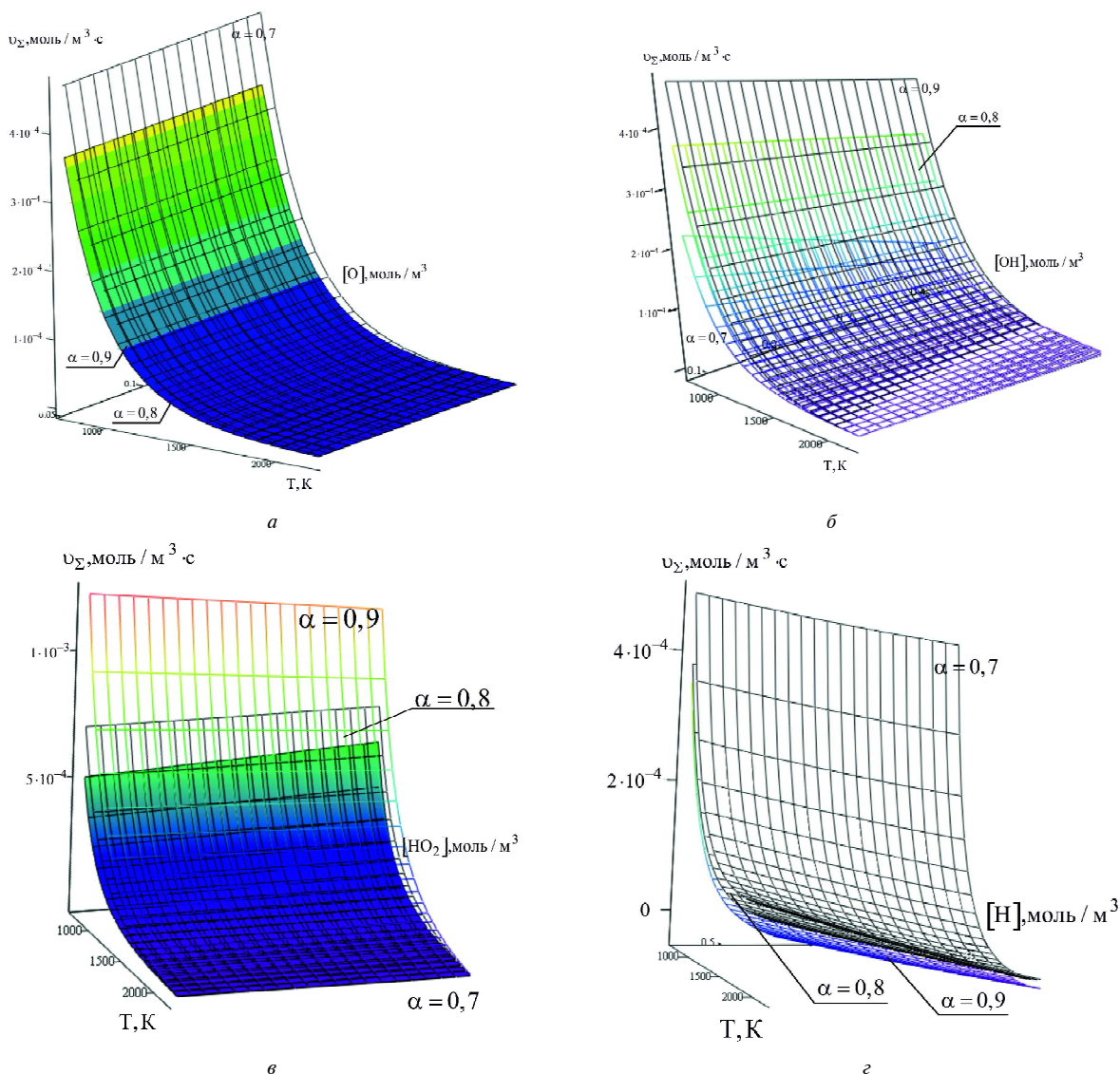
На рис. 1–3 представлены зависимости  $v_{\Sigma}$  от важнейших параметров в высокотемпературных зонах. Наиболее важным результатом численного исследования суммарной скорости реакции производства-расходования формальдегида в высо-

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{CH_2O}}{\partial t} = & 3,3 \times 10^{11} [CH_3][O] + 3,3 \times 10^{11} \cdot e^{-4498/T} [CH_3][O_2] + \\ & + 3,8 \times 10^{12} \cdot e^{385/T} [CH][H_2O] + 3,8 \times 10^{13} [CHO][CHO] + \\ & + 5 \times 10^{13} \cdot e^{-12629/T} [CH_3O][M^*] + 1,8 \times 10^{13} [CH_3O][H] + \\ & + 4 \times 10^{10} \cdot e^{-1070/T} [CH_3O][O_2] + 1,4 \times 10^{12} [CH_3O][O] + \\ & + 5 \times 10^{13} \cdot e^{-12629/T} [CH_2OH][M^*] + 3 \times 10^{13} \cdot [CH_2OH][H] + \\ & + 1 \times 10^{13} \cdot e^{-3608/T} [CH_2OH][O_2] + 5,9 \times 10^{13} [NO_2][^2CH_3] + \\ & + 2,3 \times 10^{13} \cdot e^{5761/T} [CH_3O_2H][CHO] + 1,8 \times 10^{12} [CH_3O_2]^2 - \\ & - 2,3 \cdot 10^{10} T^{1,05} \cdot e^{1648/T} [CH_2O][H] - 4,15 \cdot 10^{11} T^{0,57} \cdot e^{1395/T} [CH_2O][O] - \\ & - 3 \cdot 10^{12} \cdot e^{6579/T} [CH_2O][HO_2] - 10^{11} \cdot e^{3067/T} [CH_2O][CH_3] - \\ & - 3,4 \cdot 10^9 T^{1,2} e^{-229/T} [CH_2O][OH] - 1,76 \cdot 10^{11} \cdot T^{0,1} e^{10630/T} [CH_2O][N_2] - \\ & - 6 \cdot 10^{13} \cdot e^{20570/T} [CH_2O][O_2] - 3 \cdot 10^{13} e^{48140-5165/T} [CH_2O][CH_3O_2] - \\ & - 2, -6 \cdot 10^{11} \cdot e^{1660/T} [CH_2O][CH_3O] - 8,3 \cdot 10^{12} \cdot e^{22730/T} [CH_2O][N_2] - \\ & - 5,6 \cdot 10^{10} \cdot e^{12170/T} [CH_2O][N][M^*] - 3,8 \times 10^{13} \cdot e^{-1,11-298/T} [CH_2O][CO] - \\ & - 7,25 \cdot 10^{12} T^{0,5} \cdot e^{4330/T} [CH_2O][N]. \end{aligned} \quad (1)$$

котемпературной зоне следует признать высокие отрицательные значения практически для всего спектра концентраций основных реагентов и диапазона эффективных температур горения, а также начального состава смеси (за исключением участков, обогащенных гидроксильными и другими водородсодержащими радикалами при отсутствии моноокси углерода и нерасщепленном азоте, см. рис. 1). Разумеется, для представленных на рис. 1–3 данных в качестве параметра  $\alpha$  выбран начальный коэффициент избытка воздуха, поскольку для высокотемпературных зон при горении затопленной струи значения менее 1, во-первых, мало свойственны; во-вторых – чреваты развитием богатого срыва пламени. Кроме того, определение действительного коэффициента избытка воздуха для большинства высокотемператур-

ных зон затруднительно, а для поздних сечений – не имеет физического смысла в силу отсутствия в потоке молекул метана. Таким образом, для участков ламинарного пламени с высокой температурой характерно весьма быстрое разложение наличного формальдегида и, очевидно, затрудненность производства нового.

Бедные пламена в настоящей работе не рассматриваются в силу значительных отличий в уравнениях взаимосвязи концентраций сопряженных реагентов [11]. Кроме того, при горении обедненной метано-воздушной смеси резко падает вклад ряда важных компонент, влияющих как на уровень эмиссии, так и на скорость расходования  $\text{CH}_2\text{O}$  и, в конечном итоге, на термодинамический эффект – в частности, циановых производных и низших метильных радикалов.



**Рис. 1.** Влияние концентраций свободных радикалов а) O; б) OH; в)  $\text{HO}_2$ ; г) H на суммарную скорость производства-расходования  $\text{CH}_2\text{O}$  при высоких температурах

Константы скоростей обратных реакций найдены при помощи функции Гельмгольца  $\Delta_j \bar{A}^0$  для обратимой  $j$ -й реакции:

$$k_{-j} = k_j e^{\Delta_j \bar{A}^0 / R_y T}, \quad (2)$$

где  $k_j$  – константа скорости прямой реакции;

$R_y$  – универсальная газовая постоянная.

Формальные значения скорости производства – расходования, соответствующие кривостационарным процессам, преобразованы к действительному числу событий химических реакций в единицу времени [10], поверхностные реакции не учитываются. Зона высоких концентраций Н и N при низких температурах физического значения не имеет, приведена для сравнения (рис. 1, 3). Расчет термодинамического выхода реакций не производился (фиксированная температура среды).

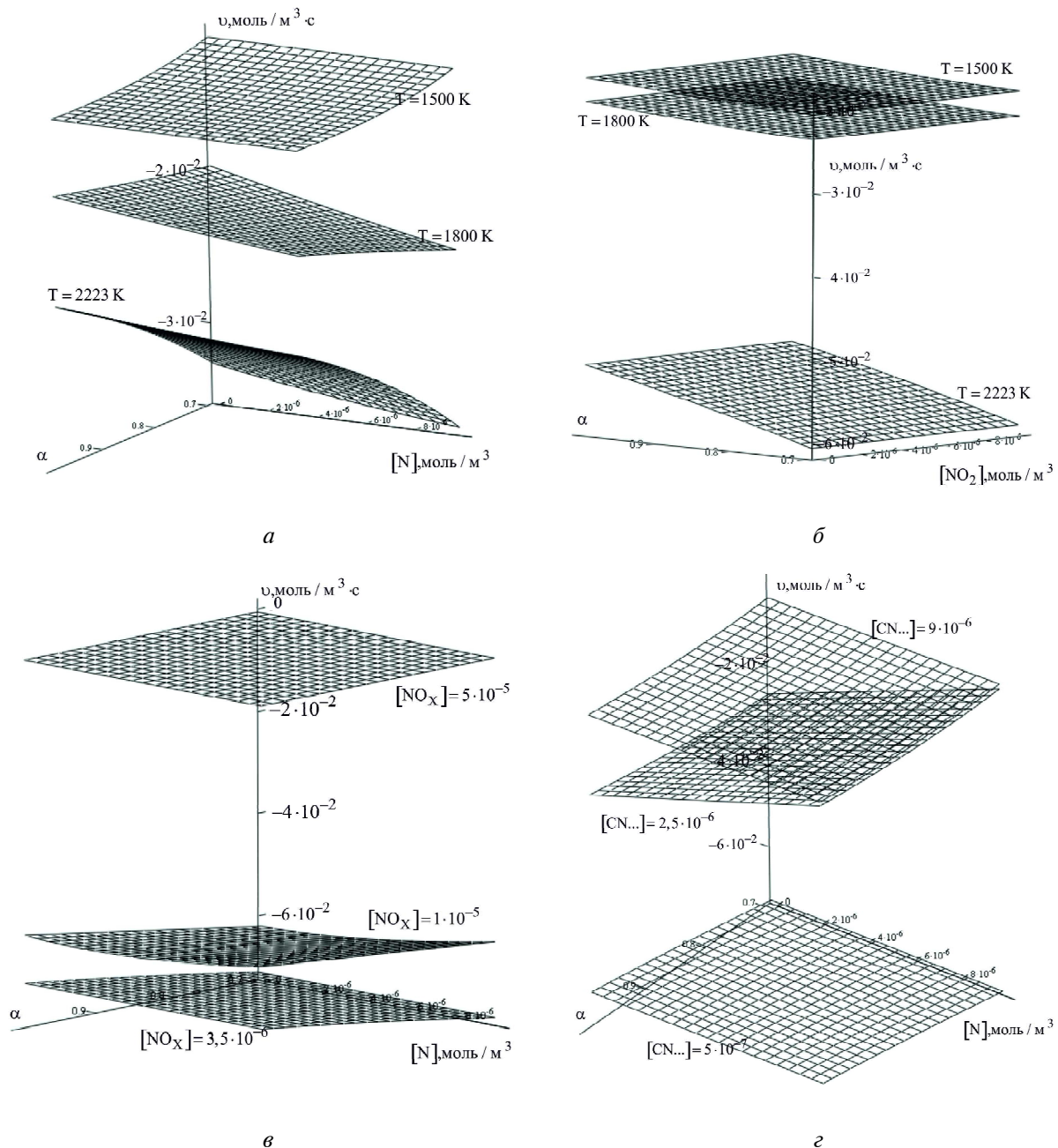


Рис. 2. Влияние степени расщепления азота на суммарную скорость производства-расходования

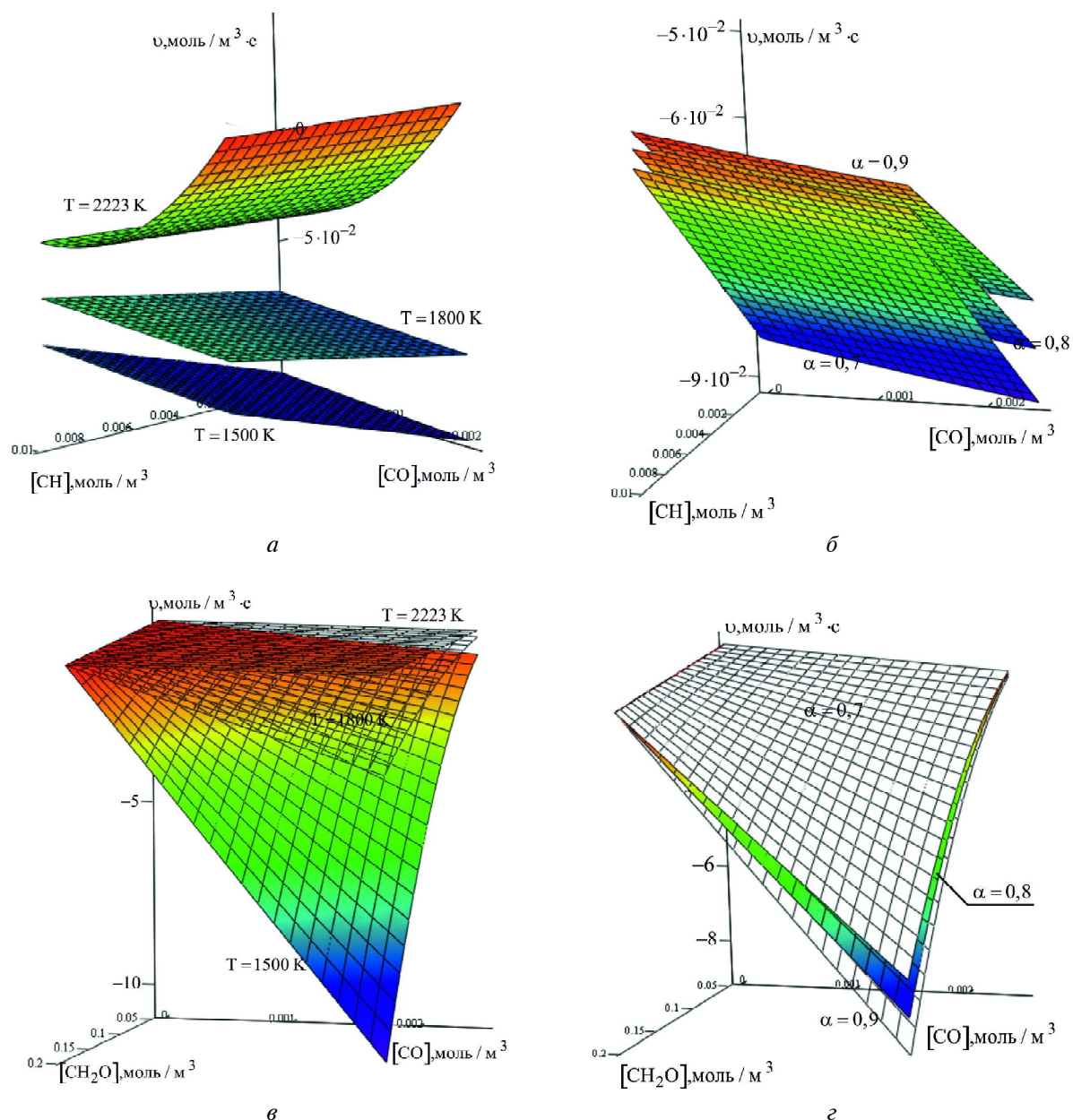


Рис. 3. Влияние концентраций CO в богатых зонах горения на скорость БПР

### Анализ результатов

Для высокотемпературных зон с превалированием механизмов расщепления остаточных карбоновых радикалов и гидроксил-кислородных рекомбинационных процессов над азотными реакциями характерно крайне низкое (менее 10 ppm) содержание  $\text{NO}_x$  и вариационное – CO. В целом, согласно данным экспериментальных исследований, концентрация CO может варьироваться в довольно широких пределах с тенденцией к повышению при росте  $\alpha$  (как начального значения, так и фактического в рассматриваемой зоне горения). Вместе с тем достоверно установлено, что содержание монооксида углерода является функцией нескольких переменных и взаимосвязано с

концентрацией некоторых других веществ как выше по потоку, так и в рассматриваемой точке. В работе, помимо непосредственного исследования влияния концентрационной чувствительности по независимой переменной, использованы два основных подхода к заданию величины  $[\text{CO}]$  при моделировании кинетики БПР: не превышающее  $3 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>3</sup> фиксированное значение (применяется для изучения особенностей протекания реакций в следовой высокотемпературной зоне с повышенным содержанием кислорода, рис. 1) и динамически взаимосвязанное с суммарной концентрацией  $\text{C}_x\text{H}_x$  и фактическим значением коэффициента б (вычисляется по БПР

СО, [11]; релевантно для большинства высокотемпературных зон с большим числом одновременно протекающих элементарных реакций, текущая величина  $\alpha$  определяется по суммарной концентрации метильных радикалов и метана).

Согласно данным исследований химического состава углеводородных пламен, при температурах ниже 1500–1600 К молярные доли гидроксильных и кислородных радикалов не превышают 1–1,5 %, т. е. значения скорости производства-расходования на левых участках соответствующих графиков (рис. 1, а, б) носят чисто иллюстрационный характер в силу отсутствия в реальных пламенах условий для их реализации. Вместе с тем стохастические методы исследования молекулярных преобразований показывают весьма точное соответствие опыту приведенных результатов расчета суммарной скорости для участков пламен с параметрами:  $\alpha = 0,8$ ,  $T = 1950$  К;  $\alpha = 0,8$ ,  $T = 2150$  К;  $\alpha = 0,9$ ,  $T = 1800$  К. Наибольшая погрешность рассчитанных скоростей не превышает 1,08 %.

Как нетрудно видеть из рис. 1, рост температуры отрицательно сказывается на скорости производства  $\text{CH}_2\text{O}$  при сдвинутом вправо суммарном балансе вне зависимости от начального значения б, при этом концентрация атомарного кислорода практически не оказывает влияния на процесс (рис. 1, а). Рост концентрации гидроксильных радикалов слабо влияет на БПР при близких к стехиометрии начальных значениях  $\alpha$ , но для обогащенных смесей заметно снижает скорость производства в сравнительно холодной зоне, что вполне соответствует увеличению вклада механизма гидроксильной атаки в расщепление  $\text{CH}_2\text{O}$  (рис. 1, б). Большинство высокотемпературных зон достаточно богаты радикалом  $\text{HO}_2$ , несколько увеличивающим содержание формальдегида в смеси, но при этом, согласно данным некоторых исследований, при увеличении содержания  $\text{HO}_2$  в смеси до значений выше  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л, свойственных диффузионным пламенам с высокой температурой и низкой скоростью горения, чувствительность общего процесса горения относительно БПР  $\text{CH}_2\text{O}$  резко снижается вследствие смены доминирующего механизма окисления и увеличения калорического вклада прочих веществ в формирование температурного поля. В связи с этим при определении влияния  $\text{HO}_2$  на  $v_{\Sigma}$  (рис. 1, в) применялась методика демпфирования потенциалов [8], уменьшающая вклад производства  $\text{CH}_2\text{O}$  по обратным реакциям, что при  $\alpha = 0,9$  приводит к уменьшению скорости производства с ростом  $[\text{HO}_2]$ . Наконец, рост содержания атомарного водорода (преимущественно в возбужденных состояниях с ярко выраженным потенциальным скачком уровня) ингибирует образование  $\text{CH}_2\text{O}$  во всем возможном диапазоне значений концентраций других радикалов (рис. 1, г).

Немалый интерес представляет зависимость  $v_{\Sigma}$  от совместного воздействия  $\text{NO}_x$  и N при различных  $\alpha$ . На рис. 2, в показано влияние воздействия  $\text{NO}_x$  и N в диапазоне концентраций оксидов азота, соответствующих содержанию от 15 до 100 ppm (при различном давлении); во всех расчетных случаях принято  $T = 1950$  К. Оказывается, что при сравнительно малых концентрациях  $\text{NO}_x$  наблюдается вполне тривиальная, слабо выраженная зависимость скорости распада от концентрации атомарного азота (при этом значения  $v_{\Sigma}$  выше свойственных значений в безоксидной зоне на 30–65 %, см. рис. 2, а). Однако при значениях концентраций  $\text{NO}_x$   $5 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>3</sup> и выше, наблюдается частичное химическое равновесие производства-распада  $\text{CH}_2\text{O}$  практически во всем диапазоне начальных составов и содержания N. Объясняется это повышенной конкурентностью оксидов, при достаточной концентрации, по вступлению в реакции с атомарным азотом, чье сродство к образованию гомогенных связей значительно выше сродства к формированию ковалентных связей N–H и N–O. В то же время, при низком содержании  $\text{NO}_x$  в смеси значения функции плотности вероятности реализации преимущества для образования сложных оксидов на три – четыре порядка ниже вероятности атаки на формальдегидную частицу, что и приводит к ярко выраженному неравновесному характеру БПР. При отсутствии же в смеси какого-либо из компонент (N либо  $\text{NO}_x$ ) в достаточных количествах реализация компенсаторного механизма невозможна.

Частично ингибируют реакцию распада  $\text{CH}_2\text{O}$  и цианистые радикалы, что хорошо видно на рис. 2, г. При этом следует отметить, что при высоком содержании данных веществ в смеси (редко наблюдаемом в диффузионных пламенах) имеет место дополнительное ингибирование реакции, но равновесность процесса при этом, в отличие от богатых оксидами азота смесей, не достигается.

На рис. 3 показан характер влияния содержания важного (как с кинетической, так и с эмиссионной точки зрения) компонента смеси – угарного газа СО и его морфологических аналогов различной степени возбужденности связей – на БПР. Анализу подвергнута зависимость совместного воздействия концентраций СН и СО (рис. 3, а, б) и  $\text{CH}_2\text{O}$  и СО (рис. 3, в, г). Следует отметить, что все три компонента являются взаимосвязанными со степенью связи свыше 5, и поэтому в качестве замыкающего уравнения при определении концентраций реагентов использовалось уравнение взаимосвязи с полуэмпирическими коэффициентами. Хотя в целом рост  $[\text{CO}]$  приводит к катализации распада формальдегида

(рис. 3, б-г), но для стехиометрического пламени может наблюдаться обратный эффект, причем характер зависимости  $v_{\Sigma} = f([\text{CO}])$  нелинеен (рис. 3, а, верхний график). Природа данного явления подлежит дальнейшему изучению.

В целом анализ БПР  $\text{CH}_2\text{O}$  позволил выявить некоторые важные особенности процесса:

1) обнаружен диапазон концентраций N и  $\text{NO}_x$ , при котором процесс при 1900 К равен относительно  $\text{CH}_2\text{O}$ , что позволяет решить ряд проблем, связанных как постановкой граничных/начальных условий при описании горения, так и с исследованием структуры пламен в целом без применения вероятностных функций;

2) влияние отдельных веществ, в особенности — с взаимосвязанными концентрациями, нелинейно и может инвертироваться в зависимости от свойств процесса горения.

#### Список литературы

1. Варнатц Ю. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. — 352 с.
2. Долматов Д. А. Неполные кинетические цепи в методе генерального баланса при моделировании горения / Д. А. Долматов // Вестник двигателестроения. — 2010. — № 1. — С. 21–25.
3. Components, formulations, solutions, evaluations and application of comprehensive combustion models / A. M. Eaton, L. D. Smooth, S. C. Hill, C. N. Eatough // Progress in Energy and Combustion science, 1999. — P. 387–436.
4. A. Yen Lin Fundamental aspects of combustion / A. Yen Lin, F. A. Williams. — Oxford University Press, Oxford, 1993. — 840 p.
5. Warnatz J. Rate coefficients in the C-H-O system / J. Warnatz // Combustion Chemistry, W.C. Gardiner (ed.), Springer-Verlag, NY, 1984. — P. 173–197.
6. Шетинков Е. С. Физика горения газов / Е. С. Шетинков. — М.: Наука, 1965. — 740 с.
7. Jones W. P. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion / W. P. Jones, R. P. Lindstedt // Combustion and Flame, 1988. — Vol. 73. — P. 233–242.
8. Sensitivity analysis in chemical kinetic / [M.A. Kramer, H. Rabitz, J.M. Calo, R.J. Kee] // International J. of chem. Kinetics, 1984. — Vol. 16. — P. 559–578.
9. Non-equilibrium vibrational distribution and transport coefficients of  $\text{N}_2(v)$  — N mixtures / [D. Bruno, M. Capitelli, E. Kustova, E. Nagnibeda] // Chem. Physics Letters, 1999. — Vol. 308. — P. 463–472.
10. Varghese P.L. Non-equilibrium chemistry models for shock-heated gases / P. L. Varghese, D.A. Gonzales // In M. Capitelli, editor, Molecular Physics and Hypersonic Flows. Kluwer Acad. Publishers, Netherlands, 1996.
11. Transfer of vibrational energy to electronic excited states and vibration enhanced carbon production in optically excited V-V pumped CO / [H.L. Wallaart, B. Piar, M.-Y. Perrin, J.-P. Martin] // Chemical Physics, 1995. — Vol. 196. — P. 149–169.
12. LEEDS — Reaction Kinetic Database. — University of Leeds, 2004. — 890 p.

Поступила в редакцию 22.10.2011

#### Долматов Д.А. Вплив концентрацій вільних радикалів на швидкість утворення — руйнування компонент метано-повітряного полум'я

Стаття присвячена дослідженню впливу концентрацій вільних радикалів на швидкість утворення-руйнування формальдегіду у високотемпературних зонах стехіометричного та збагаченого метано-повітряного полум'я. Розглянуто механізм формування  $\text{CH}_2\text{O}$  при варіаційному складі зв'язаних вуглеводневих та інших компонент, вивчено залежність швидкості утворення — руйнування від присутності в реакційній зоні найважливіших емісійних складових (оксидів азоту  $\text{NO}_x$  та монооксиду вуглецю CO). Показано особливості поведінки швидкості утворення — руйнування при різноманітному початковому складі суміші та ефективних температурах реакційної зони.

**Ключові слова:** генеральний баланс, концентрація, швидкість утворення-руйнування, вільний радикал.

#### Dolmatov D. Free radical concentration's influence on the component's creation-destruction velocity in air methane flames

The article studies the free radical concentration's influence on the  $\text{CH}_2\text{O}$  creation — destruction velocity in high temperature zones of stoichiometric and rich methane air flames.  $\text{CH}_2\text{O}$  creation mechanism is examined with regard to various adjoint hydrocarbons and other components. There is the investigation of creation-destruction velocity laws depending of major emission components (nitrogen oxides  $\text{NO}_x$  and carbon monoxide CO). The article also describes the creation-destruction velocity features in depends of starting mixture structure and reaction zone's effective temperature.

**Key words:** general balance, concentration, creation-destruction velocity, free radical.