

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПЕРЕМЕШАННОЙ СМЕСИ $H_2/O_2/Ar$ ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ

О. П. Коробейничев, В. М. Шварцберг, С. Б. Ильин,
А. А. Чернов, Т. А. Большова

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск

Проведено исследование химической структуры водородно-кислородного пламени стехиометрического состава, стабилизированного на плоской горелке при давлении 47 Торр, методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и компьютерного моделирования. Измерены концентрационные профили стабильных компонентов пламени H_2 , O_2 и H_2O , а также атомов и радикалов H , O и OH . Концентрационные профили, рассчитанные с использованием двух различных кинетических механизмов, с приемлемой точностью согласуются с данными эксперимента. Также было показано, что при использовании пробоотборников с тонкими стенками при вершине ($\leq 0,1$ мм) нет необходимости проводить расчеты по заданному температурному профилю, измеренному с помощью термопары, находящейся вблизи отверстия пробоотборника, как это рекомендует ряд авторов.

ВВЕДЕНИЕ

Структура водородно-кислородных пламен, так же как механизм окисления водорода кислородом, считается хорошо изученной. Как отмечается в [1], система H_2/O_2 является самой сложной из детально изученных. Действительно, в литературе опубликовано большое количество работ, посвященных измерению и расчету скоростей свободного распространения водородно-кислородных пламен при различных начальных составах горючих смесей. Константы скорости реакций, описывающих процесс горения водорода, измерены и оценены различными авторами. Рекомендованные значения констант скорости и допустимые отклонения приведены в [2, 3].

Однако в литературе известно лишь небольшое число работ, посвященных экспериментальному исследованию химической структуры водородно-кислородных пламен при давлении до 760 Торр [4–6]. Наибольший интерес представляет работа [6], где изучалась структура богатого $H_2/O_2/Ar$ пламени, стабилизированного на плоской горелке при $p = 35,5$ Торр, методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (МПМС). Этот метод, используемый уже более 30 лет, позволяет измерять абсолютные концентрации не только стабильных, но и лабильных веществ в пламени, таких как атомы и свободные радика-

лы. Этим преимуществом МПМС не обладает метод зондирования пламен с помощью микрозондового отбора пробы и вводом ее в масс-спектрометр в режиме молекулярного натекания. Однако при применении МПМС зонд возмущает пламя значительно сильнее, чем в случае микрозондового отбора пробы. Несмотря на это, величина возмущений таким зондом обычно зависит от конструкции и материала зонда. Известны случаи, когда такой зонд понижает температуру пламени в месте отбора на ~ 300 К [7]. Важные преимущества метода МПМС при исследовании структуры пламен были причиной большого внимания исследователей к изучению зондовых возмущений, а также к вопросу о том, насколько можно использовать получаемые с помощью этого метода данные для изучения механизма и кинетики реакций в пламенах [8–10]. Так, в [6] сопоставляются результаты экспериментального исследования структуры богатого H_2/O_2 пламени с результатами компьютерного моделирования. Авторы работы [6] показали, что из анализа структуры пламени, изученной с помощью МПМС, можно извлечь информацию о кинетике и механизме реакций в пламени, согласующуюся с данными, полученными другими независимыми методами. Кроме того, эта работа вызывает интерес, еще и тем, что в ней приведены и сопоставлены результаты компьютерного моде-

лирования с использованием четырех наиболее распространенных механизмов окисления водорода кислородом [3, 11–13]. Авторы [6] приходят к выводу, что при расчетах по заданному температурному профилю механизм Миллера [13] наиболее точно описывает экспериментальные данные. При этом концентрационные профили стабильных компонентов пламени хорошо описывают все протестированные механизмы, и значительные расхождения между экспериментом и расчетами возникают лишь в профилях концентраций активных частиц. Важно подчеркнуть, что авторы [6] предложили использовать для расчетов профиль температуры, полученный с помощью термодпары, расположенной на расстоянии $0,2 \div 0,3$ мм от поверхности зонда. Зондом служил кварцевый конус с диаметром при вершине до 1 мм.

Цель настоящей работы — дальнейшее исследование этого вопроса на примере изучения методом МПМС и моделирования структуры плоского стехиометрического водородно-кислородного пламени при $p = 47$ Торр с помощью кварцевого зонда, имеющего более тонкие стенки, чем зонд, использованный в [6, 7]. Целью работы является также проверка существующих механизмов реакций в пламенах, проводимая сопоставлением полученных экспериментальных данных с результатами компьютерного моделирования с применением механизма Миллера [13] и механизма, заложенного в программу CHEMKIN [14]. Публикации такого рода исследований структуры вышеупомянутого пламени отсутствуют. Таким образом, в работе одновременно проведена проверка достоверности получаемых данных и корректности применяемой методики. Кроме того, проверена правильность вычисления сдвига, вызываемого пробоотборником, путем сравнения расчетных и экспериментальных профилей концентрации компонентов пламени. Интерес к моделированию этого пламени связан и с его использованием в качестве «базового» при изучении процесса деструкции фосфорорганических соединений в пламенах [15, 16].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Предварительно перемешанное водородно-кислородное пламя стехиометрического состава (26 % — H_2 , 13 % — O_2 , 61 % — Ar) стабилизировалось на горелке типа Бота — Сполдинга [17] диаметром 40 мм при $p = 47$ Торр. Общий расход горючей смеси при нормальных условиях составлял $65 \text{ см}^3/\text{с}$, что при $p = 47$ Торр

и начальной температуре $T_0 = 370$ К соответствовало линейной скорости газа у поверхности горелки $104 \text{ см}/\text{с}$.

Установка для масс-спектрометрического зондирования пламен, включающая молекулярно-пучковую систему отбора пробы, квадрупольный масс-спектрометр, снабженный ионным источником с мягкой ионизацией, а также камеру сгорания и систему подачи горючей смеси описана в [15, 16].

В качестве зонда использовался кварцевый конус с внутренним углом при вершине 40° , с диаметром отверстия $0,17$ мм и толщиной стенок при вершине $0,1$ мм. Поскольку пробоотборник возмущает пламя, что приводит к смещению линий одинаковой концентрации в области пробоотбора, все концентрационные профили приведены со сдвигом по направлению к поверхности горелки. Сдвиг вычисляли на основе результатов исследований [18, 19] по формулам, предложенным в [19]. Для зондов диаметром $0,17$ мм рассчитанная величина сдвига составила $0,7$ мм. Дополнительно возмущение, вносимое зондом, определялось из сопоставления экспериментально измеренных и рассчитанных концентрационных профилей. Так была проверена применимость использованных формул. Тепловое возмущение, вызываемое зондом, изучалось путем сопоставления профилей температуры, измеренных термодпарой, спай которой находился на различных расстояниях от вершины зонда. Как показали результаты экспериментов, зонд понижает температуру пламени в области пробоотбора на 100 К.

Температуру пламени измеряли платиноплатинородиевыми термодпарами диаметром $0,05$ мм с нанесенным на поверхность антикаталитическим покрытием из Segamobond 569 [20]. Способ изготовления и конструкция термодпар, а также формула учета тепловых потерь на излучение описаны в [15, 16].

Измерение концентраций стабильных компонентов (H_2 , O_2 и H_2O) не представляет собой трудности и проведено с высокой точностью — $2 \div 3$ %. Точность измерения O_2 в зоне продуктов горения и H_2O у поверхности горелки 10 %. В данной работе исключением является измерение интенсивности пика с $m/e = 2$ (H_2) в зоне продуктов сгорания из-за высокой интенсивности фонового сигнала (m — молекулярная масса, e — заряд иона). Используя метод синхронного детектирования с большим временем накопления, удалось снизить сред-

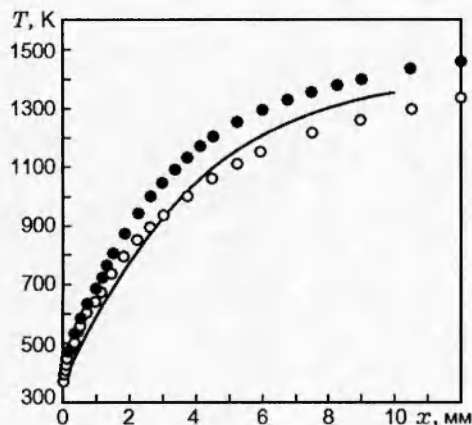


Рис. 1. Профили температуры:
линия — эксперимент; светлые кружки — расчет по механизму [14], темные — по механизму [13]

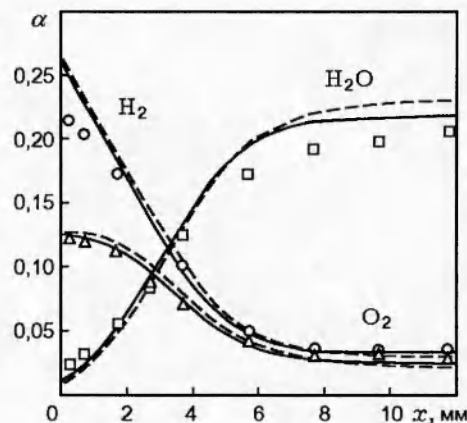


Рис. 2. Профили молярных долей стабильных компонентов в пламени:
точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по механизму [14], штриховая — по механизму [13]

ную квадратичную ошибку измерения до 25 ÷ 30 %.

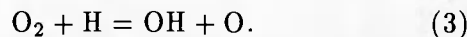
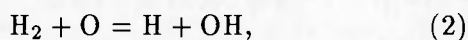
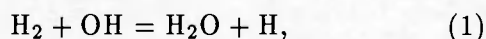
Точность измерения интенсивностей пиков с $m/e = 16$ (O) и 17 (OH) составляла 5 ÷ 10 %, за исключением точек вблизи поверхности горелки. Несмотря на большую интенсивность пика с $m/e = 1$ (H) ошибка его измерения оказалась несколько больше и составила 20 % — по причине высокого фонового пика.

Калибровки по молекулярному водороду и кислороду относительно аргона проводились смесями известного состава, калибровка по воде — испарением известного количества воды в токе нагретого воздуха. Полученные данные были несколько изменены при сведении материального баланса по кислороду.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1 приведен профиль температуры в пламени, измеренный термопарой, расположенной вдали от пробоотборника. Измеренные концентрационные профили стабильных компонентов пламени H_2 , O_2 и H_2O показаны на рис. 2.

Концентрацию радикалов H, O и OH определяли методом, используемым и ранее, в том числе в [6]. Он основан на том факте, что в пламенах водорода и углеводородов в зоне продуктов сгорания, где происходит рекомбинация радикалов, частичное равновесие обеспечивается тремя быстрыми реакциями:



С помощью приближения квазистационарных концентраций, получены выражения для концентраций радикалов

$$[OH] = (K_2 K_3 [O_2][H_2])^{1/2},$$

$$[O] = K_1 K_3 [H_2][O_2]/[H_2O],$$

$$[H] = [OH][O]/[O_2]K_3,$$

где K_1 , K_2 и K_3 — константы равновесия реакций (1)–(3), известные из литературы [2]. Для расчета концентраций радикалов взята температура пламени $T = 1350$ K на расстоянии $x = 10$ мм от поверхности горелки. Получены следующие значения концентраций: $\alpha_{OH} = 0,0063$, $\alpha_O = 0,011$ и $\alpha_H = 0,069$. На основе вычисленных концентраций радикалов и профилей интенсивностей пиков с $m/e = 1, 16, 17$ и 40 (I_i), найдены калибровочные коэффициенты (k_i) H, O и OH относительно аргона по формуле

$$k_i = \alpha_i I_{40} / \alpha_{Ar} I_i,$$

где α_{Ar} — концентрация аргона, I_{40} — интенсивность материнского пика аргона. Значения коэффициентов чувствительности k_H , k_O и k_{OH} использовали для нахождения профилей концентраций радикалов (рис. 3).

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Компьютерное моделирование пламени проводили с помощью программного пакета

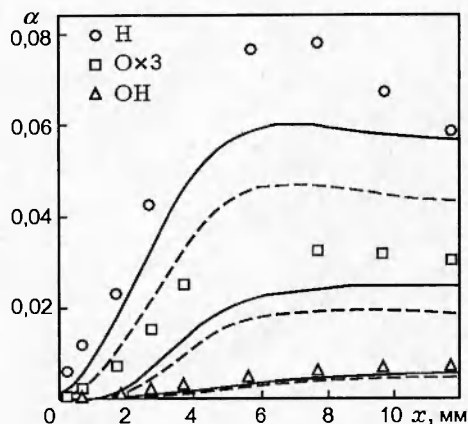


Рис. 3. Профили концентрации H, O и OH в пламени:

символы — эксперимент, сплошные линии — расчет по механизму [14], штриховые — по механизму [13]

PREMIX [21] и CHEMKIN [14], разработанного в Sandia Laboratories (США). PREMIX позволяет рассчитывать концентрационные профили компонентов по зоне горения для одномерного пламени как по заданному температурному профилю, так и без него. Программа CHEMKIN содержит интерпретатор, при необходимости вызывающий кинетические, термодинамические базы данных и данные по транспортным свойствам соединений. Использованный в работе механизм реакций, заложен в CHEMKIN [14] и приведен в таблице. Константы скорости реакций представлены в виде

$$k = A(T)^n \exp(-E/RT).$$

Из анализа констант скоростей, приведенных в таблице, видно, что авторы механизма [14] в основном использовали константы скорости, рекомендованные в [2]. Исключения составили реакции 6 и 14. Последняя взята из базы кинетических данных [22]. Расчеты показали, что эта реакция не оказывает большого влияния на получаемые результаты.

При сравнении механизмов [13] и [14] следует указать на их существенные различия. Хотя в оба механизма входит 14 одних и те же реакций, только три реакции имеют одинаковые константы, а именно 6, 14 и 17.

Для сравнения двух механизмов рассчитанные температурные профили сопоставляли с экспериментально измеренным профилем температуры (см. рис. 1). Из рис. 1 следует, что имеется достаточно удовлетворительное

согласие экспериментально измеренной температуры с рассчитанной по обоим механизмам (в пределах ± 70 К).

Расчеты концентраций проводили по заданному температурному профилю. На рис. 2 приведены профили концентрации стабильных компонентов пламени H_2 , O_2 и H_2O , определенных экспериментально и полученных из расчетов по обоим механизмам. Расхождения между измеренными и расчетными профилями концентрации H_2 значительны вблизи поверхности горелки, а для H_2O — в продуктах горения. На рис. 3 приведены профили молярных долей H, O и OH, рассчитанные из экспериментальных данных и полученные методом моделирования. Видно, что концентрации атомов H и O ниже экспериментальных значений, при этом механизм [14] предсказывает концентрации атомов H ниже на 25 %, а механизм [13] — на 45 %. При расчетах профиля концентрации OH получено хорошее совпадение с экспериментом при расчете по обоим механизмам. Расхождения между экспериментом и моделированием может быть объяснено как погрешностями эксперимента, так и несовершенством механизмов.

Ошибки в определении концентраций H, O и OH возникают на различных этапах их измерения:

1) ошибки измерения интенсивностей пиков при ионизирующем напряжении 16,2 эВ для $m/e=1$ (H) составляют 20 %, а для $m/e = 16$ и 17 (O и OH) — 10 %;

2) гибель радикалов на внешней стенке пробоотборника, влияние которой на измеряемые концентрации радикалов оценить не представляется возможным;

3) ошибки измерения концентрации стабильных компонентов пламени H_2 , O_2 и H_2O , равные 25, 10, 2 % соответственно, приводят к ошибкам вычисления концентрации радикалов и атомов: OH — 20 %, O — 35 % и H — 45 %;

4) ошибка измерения температуры пламени (± 30 К) приводит к ошибке вычисления констант равновесия на 10 ÷ 15 %.

Точность измерения концентраций радикалов можно также определить, сравнивая результаты, полученные различными методами. Так, в работе [23] проведено сравнение концентраций H и OH, измеренных различными методами. Было показано, что концентрации могут отличаться в два раза. Эти результаты позволяют считать вполне приемлемым расхождение между экспериментальными данными

Механизм реакций и константы скорости [14]

N° п/п	Реакции	A, (см ³ /моль) ^{m-1} с ⁻¹	n	E, кал/моль	Источник
1	OH+H ₂ =H ₂ O+H	1,02E+8	1,6	3287,0	[2]
2	H+O ₂ =OH+O	9,72E+13	0	14790,0	[2]
3	O+H ₂ =OH+H	5,12E+4	2,67	6257,0	[2]
4	H+O ₂ +Ar=HO ₂ +Ar	6,16E+177	-0,8	0	[2]
5	H+O ₂ +H ₂ =HO ₂ +H ₂	2,09E+18	-0,8	0	[2]
6	H+O ₂ +O ₂ =HO ₂ +O ₂	6,70E+19	-1,42	0	[14]
7	OH+HO ₂ =H ₂ O+O ₂	2,89E+13	0	-495,0	[2]
8	H+HO ₂ =2OH	1,69E+14	0	871,0	[2]
9	O+HO ₂ =O ₂ +OH	3,18E+13	0	0	[2]
10	2OH=O+H ₂ O	1,51E+9	1,14	99,0	[2]
11	H ₂ +Ar=H+H+Ar	2,23E+14	0	95733,0	[2]
13	H+OH+H ₂ O=H ₂ O+H ₂ O	1,40E+23	-2,0	0	[2]
14	O ₂ +M=O+O+M	1,85E+11	0,5	95560,0	[22]
15	H+HO ₂ =H ₂ +O ₂	4,26E+13	0	1406,0	[2]
16	H ₂ O ₂ +Ar=OH+OH+Ar	1,80E+16	0	42768,0	[2]
17	H ₂ O ₂ +H=HO ₂ +H ₂	1,68E+12	0	3742,0	[2]
18	H ₂ O ₂ +OH=H ₂ O+HO ₂	7,80E+12	0	1327,0	[2]
19	O+H ₂ O ₂ =OH+HO ₂	0,660E+12	0	3960,0	[2]
20	H+OH+Ar=H ₂ O+Ar	0,828E+22	-2,0	00	[2]
21	H+HO ₂ =H ₂ O+O	3,00E+13	0	1715,0	[2]
22	H+H ₂ O ₂ =OH+H ₂ O	1,02E+13	0	3564,0	[2]
23	OH+OH+H ₂ O=H ₂ O ₂ +H ₂ O	1,44E+18	0	0	[2]

Примечание. *m* — порядок реакции.

и результатами расчетов методом моделирования на 25 или 40 %.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов и компьютерного моделирования было показано, что применяемый метод МПМС позволяет получать достоверную информацию о химической структуре пламени. Применение кварцевых зондов с тонкими стенками позволяет существенно уменьшить тепловые возмущения, вносимые пробоотборником. При работе с такими пробоотборниками, как показали расчеты, нет необходимости использовать при моделировании профиль температуры, измеренный термопарой, находящейся вблизи зонда, как это рекомендуют авторы [6].

В результате сопоставления экспериментальных и расчетных данных было показано, что оба механизма удовлетворительно описывают экспериментальные результаты по профилям концентраций всех компонентов.

К результатам данной работы следует отнести проверку способа оценки сдвига линий одинаковой концентрации, вызываемого зон-

дом. Сравнение измеренных профилей концентрации стабильных компонентов пламени с профилями, рассчитанными методом моделирования, показало, что величина сдвига определена с хорошей точностью методикой, учитывающей параметры зонда и набегающего на зонд потока [18, 19].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32473а).

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. Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A. et al. Evaluated kinetic data for combustion modeling // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. V. 23. P. 847.
3. Варнац Ю. Химия горения / Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988. С. 209.

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., and 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., and Bian J. Validation of H₂/O₂ reaction mechanisms by comparison with the experimental structure of a rich hydrogen-oxygen flame // 23rd Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1990. P. 839.
7. Вандорен Ж., Балахнин В. П., Юбер К., Ван Тиггелен П. Ж. Определение профилей абсолютных концентраций стабильных и лабильных веществ во фронте пламени водорода с закисью азота // *Кинетика и катализ*. 1978. Т. 19, вып. 6. С. 1377.
8. Knuth E. L. Composition distortion in MBMS sampling // *Proc. of Specialists Workshop on Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling*. October 12-14, 1994, Estes Park, Colorado, USA. The National Renewable Energy Laboratory, 1994. P. 18-32.
9. Vandooren J., Van Tiggelen P. J. Mass spectrometry as an efficient tool for kinetic studies in flames // *Proc. of Specialists Workshop on Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling*. October 12-14, 1994, Estes Park, Colorado, USA. The National Renewable Energy Laboratory, 1994. P. 104-109.
10. Vovelle C., Doute C., Delfau J. L. Mass discrimination effects in MBMS study of rich premixed flames // *Proc. of Specialists Workshop on Applications of Free-Jet, Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling*. October 12-14, 1994, Estes Park, Colorado, USA. The National Renewable Energy Laboratory, 1994. P. 187-192.
11. Dixon-Lewis G. Chemical mechanism and properties of freely propagating hydrogen-oxygen supported flames // *Archivum Combustionis*. 1984. V. 4. P. 279.
12. Westbrook C. K. Numerical modeling of flame inhibition by CF₃Br // *Combust. Sci. Technol.* 1983. V. 34. P. 201.
13. Miller J. A., Smooke M. D., and Kee R. J. Kinetic modeling of the oxidation of ammonia in flames // *Combust. Sci. Technol.* 1983. V. 34. P. 149.
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 Report. 1989. N SAND89-8009B.
15. Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Chernov A. A., Mokrushin V. V. Hydrogen-oxygen flame doped with trimethyl phosphate, its structure and trimethyl phosphate destruction chemistry // 26th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1996. P. 1035-1042.
16. Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Mokrushin V. V., Shmakov A. G. Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in H₂/O₂/Ar flame studied by molecular beam mass spectrometry // *Combust. Sci. Technol.* 1996. V. 116-117. P. 51-67.
17. Botha J. P. and Spalding D. B. The laminar flame speed of propane air mixture with heat extraction from the flame // *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*. 1954. V. 225. P. 71-96.
18. Дубинин В. В., Колесников Б. Я., Ксандопуло Г. И. О корректности зондового отбора проб в пламенах // *Физика горения и взрыва*. 1977. Т. 12, № 6. С. 920-922.
19. Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Емельянов И. Д. и др. К обоснованию зондового масс-спектрометрического метода исследования структуры пламен с узкими зонами // *Физика горения и взрыва*. 1985. Т. 5, № 5. С. 22-28.
20. Burton K. A., Ladouceur H. D., Fleming J. W. An improved noncatalytic coating for thermocouples // *Combust. Sci. Technol.* 1992. V. 81. P. 141-145.
21. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D. and Miller J. A. "PREMIX" // Sandia National Laboratories Report. 1990. N SAND85-8240.
22. NIST Standard Reference Database 25. NIST Structures and Properties Database and Estimation Program, version 1.2, Sept. 1991; software by Stein S. E. Rukkers and R. L. Brown Chemical Kinetics and Thermodynamics Division of NIST.
23. Hastie J. W. Sampling of reactive species from flames by mass spectrometry // *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Physics*. 1974. V. 16. P. 89.

Поступила в редакцию 25/XI 1998 г.