

СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ПЛАМЕНИ БОГАТЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОД — МЕТАН — ВОЗДУХ

В. А. Бунев, В. С. Бабкин, А. В. Бакланов, В. В. Замашников,
И. Г. Намятов

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

Методом меченых атомов в численном моделировании процесса распространения пламени показано, что в пламени богатых смесей водорода, метана и воздуха имеет место селективное окисление исходного молекулярного водорода. Образование в продуктах сгорания сверхравновесных концентраций воды из исходного молекулярного водорода и водорода, образующегося в зоне реакции из метана, приводит к сверхadiaбатическим температурам рассматриваемых пламен.

Ключевые слова: сверхadiaбатические температуры газового пламени, селективность окисления, пределы распространения пламени.

В работах [1, 2] приведены данные о богатом пределе распространения пламени в смесях водород — метан — воздух. Сложный характер зависимости предела в этих смесях от концентрации метана определяется несколькими причинами. В [1–3] было показано, что углеводороды, в том числе и метан, являются ингибиторами для смесей водород — воздух, т. е. сужают область распространения этих пламен. Ингибирование малыми концентрациями метана приводит к сильному изменению богатого концентрационного предела распространения пламени в этих смесях. Однако при больших концентрациях метана наблюдается расширение предела по сравнению с данными по правилу Ле-Шателье для пределов [1]. Это указывает на то, что кроме ингибирования в сложных богатых смесях водород — метан — воздух имеет место процесс, который расширяет область распространения пламени. Таким процессом может быть селективное (избирательное) окисление. В [1] было высказано предположение о том, что водород является более реакционноспособным компонентом и окисляется в большей степени, чем метан. То есть на окисление водорода расходуется больше кислорода по сравнению со случаем, когда выполняется правило аддитивности. В этом случае большая часть кислорода должна идти на образование воды из исходного молекулярного водорода. Оксидов углерода должно образоваться соответственно меньше. В некотором смысле метан проявляет свойства инертного газа. Поскольку

инертные газы существенно менее эффективны в сужении области распространения пламени, то преимущественное окисление водорода должно приводить к расширению этой области по сравнению с областью, рассчитанной по правилу Ле-Шателье, в том случае, если эффект, связанный с ингибированием, будет перекрываться эффектом от селективного окисления водорода при достаточно большой концентрации метана в смеси.

Наряду с этим возможен еще один механизм, который способен привести к расширению области распространения пламени. Как показало численное моделирование [4], в богатых смесях углеводородов с воздухом имеет место эффект сверхadiaбатических температур пламени (SAFT — super-adiabatic flame temperature), который отсутствует в богатых смесях водорода с воздухом. В [5] приведены данные, позволяющие считать, что сверхadiaбатические температуры пламени богатых смесей метана и пропана с воздухом могут быть связаны с диффузией в низкотемпературную зону образованного во фронте пламени атомарного водорода и образованием в продуктах горения сверхравновесных концентраций воды.

Цель данной работы — исследование методом численного моделирования возможности селективного окисления водорода в пламени богатой смеси водород — метан — воздух и природы эффекта сверхadiaбатических температур пламен этих смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пределы распространения пламени определялись в горизонтальной кварцевой трубке с внутренним диаметром 5.1 мм и внешним диаметром 7.2 мм (метод проскока) и в сферическом сосуде объемом 3 л с центральным зажиганием электрической искрой с энергией заряженного конденсатора 1 Дж. Исходная смесь готовилась в смесителе высокого давления. Точность измерения объемных концентраций основных компонентов 0.1 %, ингибиторов — 0.01 %. Готовая смесь подавалась по трубке и зажигалась на ее торце. Пламя либо проскакивало внутрь трубки, либо нет. Затем скорость подачи смеси постепенно уменьшалась, и смесь вновь поджигалась. Скорость подачи смеси уменьшалась до нулевой. Этот метод характеризуется большим уровнем теплотеря из фронта пламени. Поэтому область распространения пламени в этом случае должна быть существенно уже области, получаемой в свободном объеме в условиях больших сосудов.

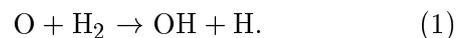
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численное моделирование распространения пламени по смесям водород — метан — воздух проводилось с использованием пакета программ [6, 7] и кинетической схемы GRI Mech-3 [8], состоящей из 325 реакций с участием 53 частиц.

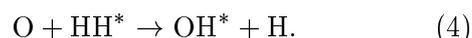
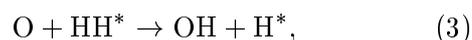
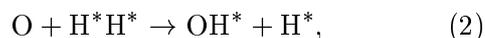
Для того чтобы установить существование селективного окисления в процессе распространения пламени в сложной богатой смеси метан — водород — воздух методом численного моделирования, необходимо показать, что кислород, находящийся в недостатке, может расходоваться предпочтительно на окисление одного из компонентов. Численным моделированием эту задачу можно решить, если атом водорода одного из компонентов пометить, т. е. применить метод меченых атомов в численном моделировании. В отличие от метода меченых атомов в физико-химическом эксперименте, в данном случае меченая частица обладает теми же свойствами, что и немеченая. В настоящей работе была помечена молекула водорода, т. е. скорость распространения пламени и все профили рассчитывались для смесей H^*H^* — CH_4 — воздух. В этом случае атомы H^* и H в физическом и химическом отношении одинаковы. В связи с этим возникла необ-

ходимость в модификации схемы GRI Mech-3. В нее были добавлены новые частицы, которые могут появиться в результате метки атомов водорода в исходной молекуле водорода, и добавлены новые реакции с их участием. Такая модификация схемы привела к значительному увеличению количества реакций: 2 015 реакций с участием 131 частицы вместо 325 реакций с участием 53 частиц. Блок реакций с участием азотсодержащих компонентов был исключен из рассмотрения, поскольку их концентрации достаточно малы. Не учитывались также реакции с участием частиц C , C_3H_8 и C_3H_7 .

Появление в кинетической схеме молекул с мечеными атомами требует коррекции констант скоростей реакций, так как теперь мы различаем каналы реакций с наличием или отсутствием меченых атомов в реагентах и продуктах. Рассмотрим в качестве примера реакцию атома кислорода с молекулярным водородом:

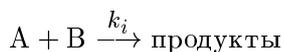


При наличии в системе меченых молекул водорода HH^* и H^*H^* в схему необходимо дополнительно включить реакции



Соотношение констант скоростей реакций (1)–(4) определяется соотношением $k_1 = k_2 = 2k_3 = 2k_4$. Константы скоростей реакций (1) и (2) равны, поскольку молекулы H_2 и H^*H^* симметричны. Для констант скоростей реакций (3) и (4) необходимо ввести коэффициент 0.5, поскольку слева в этих реакциях стоят одни и те же компоненты, а справа — разные продукты, образующиеся с равной вероятностью. Таким образом, уменьшение k_i в два раза в реакциях (3) и (4) обусловлено понижением симметрии молекулы HH^* по сравнению с HH и H^*H^* . Для формализации учета симметрии молекул в выражении для константы скорости в рамках теории переходного состояния используется или отношение чисел симметрии из вращательных статистических сумм переходного состояния и исходных реагентов [9], или «кратность вырождения пути реакции» [10], или так называемые статистические факторы [11]. Мы будем использовать

легко интерпретируемые статистические факторы реакций, применимость которых обоснована в [11]. Следуя последней работе, для бимолекулярной реакции



запишем выражение для константы скорости в рамках теории переходного состояния:

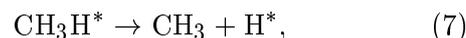
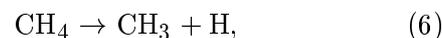
$$k_i = l^\# \frac{kT}{h} \frac{f_{\neq}^0}{f_A^0 f_B^0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{RT}\right), \quad (5)$$

где f_{\neq}^0 , f_A^0 и f_B^0 — статсуммы переходного состояния и реагентов, рассчитанные без использования чисел симметрии, h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, ε_0 — величина активационного барьера [11], R — универсальная газовая постоянная, T — температура. Вся информация о симметрии реагирующей системы при этом содержится в статистическом факторе $l^\#$. Этот фактор, согласно [11], определяется как возможное число переходных состояний, которое может быть образовано, если тождественные атомы различить, например пронумеровать. В реакции (1) реагент H_2 содержит два тождественных атома и соответственно есть два различных (если атомы H пронумеровать) способа образовать переходное состояние ($O \cdots H \cdots H$). Таким образом, статистический фактор $l^\#$ для реакции (1) равен 2, то же самое для реакции (2), а для реакций (3) и (4) этот фактор равен 1. Поскольку физические и химические свойства атомов H и H^* тождественны, то все статсуммы f^0 и значение ε_0 в выражении (5) при введении меченых атомов не меняются, а изменение константы скорости определяется только изменением фактора $l^\#$. Естественно, что таким образом полученные значения констант скоростей не приводят к изменению полной скорости реакции атома кислорода с водородом. Эта скорость равна

$$w = (k_1[H_2] + k_2[H^*H^*] + k_3[HH^*] + k_4[HH^*]) \cdot [O] = k_1([H_2] + [H^*H^*] + [HH^*]) \cdot [O].$$

Равенство получено с учетом приведенного выше соотношения констант скоростей реакций (1)–(4). Как видно, выражение сводится к произведению константы скорости k_1 на полную концентрацию молекулярного водорода и концентрацию атомарного кислорода, как

и в ситуации с отсутствием метки. Аналогично для мономолекулярных реакций, например, диссоциации метана:



статистический фактор $l^\#$ для реакции (6) равен 4, а для реакции (7) равен 1. Поэтому отношение констант скоростей этих процессов равно $k_6/k_7 = 4$. Для всех прямых реакций с участием частиц, содержащих меченые атомы H^* , константы скорости рассчитывались на основе значений для реакций с немечеными частицами с учетом изменения статистического фактора $l^\#$ реакции при наличии метки. Для расчета констант скоростей обратных реакций использовались значения констант равновесия, в том числе и для процессов с участием меченых молекул.

В пакете программ [6, 7] константа равновесия при постоянном давлении вычисляется по формуле

$$K_{p_i} = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R} - \frac{\Delta H_i}{RT}\right).$$

Здесь ΔS_i — изменение энтропии в i -й реакции, ΔH_i — изменение энтальпии в той же реакции при переходе от реагентов к продуктам. Энтропия и энтальпия k -го компонента вычисляются по формулам

$$\frac{S_k}{R} = a_{1k} \lg T + a_{2k} T + a_{3k} \frac{T^2}{2} + a_{4k} \frac{T^3}{3} + a_{5k} \frac{T^4}{4} + a_{7k},$$

$$\frac{H_k}{RT} = a_{1k} + a_{2k} \frac{T}{2} + a_{3k} \frac{T^2}{3} + a_{4k} \frac{T^3}{4} + a_{5k} \frac{T^4}{5} + \frac{a_{6k}}{T}.$$

Коэффициенты a_{jk} для двух температурных областей приведены в базе термодинамических данных (всего 14 значений для одного реагента). Для соединений, содержащих метку, нужно учесть то обстоятельство, что вследствие изменения симметрии меняется число симметрии σ молекулы, что приводит к изменению вращательной статсуммы и соответственно энтропии молекулы. Поскольку вращательная статистическая сумма обратно пропорциональна числу симметрии молекулы [9], то для

Отношения чисел симметрии $\frac{\sigma}{\sigma^*}$ для меченых частиц, используемые при вычислении энтропии меченых частиц в процессах, включенных в модифицированную кинетическую схему GRI Mech-3

Частица	$\frac{\sigma}{\sigma^*}$	Частица	$\frac{\sigma}{\sigma^*}$	Частица	$\frac{\sigma}{\sigma^*}$	Частица	$\frac{\sigma}{\sigma^*}$
H_2^*	1	$\text{СНН}^*\text{ОН}$	2	$\text{СНН}^*\text{СН}_2$	4	$\text{СНН}_2^*\text{СН}_2\text{Н}^*$	18
НН^*	2	$\text{СН}_2^*\text{ОН}$	1	$\text{СНН}^*\text{СНН}^*$	4	$\text{СНН}_2^*\text{СНН}_2^*$	9
Н^*	1	$\text{СНН}^*\text{ОН}^*$	2	$\text{СНН}^*\text{СН}_2^*$	4	$\text{СНН}_2^*\text{СН}_3^*$	6
ОН^*	1	$\text{СН}_2^*\text{ОН}^*$	1	$\text{СН}_2^*\text{СН}_2$	2	$\text{СН}_3^*\text{СН}_3$	2
$\text{НН}^*\text{О}$	2	$\text{СН}_2\text{ОН}^*$	1	$\text{СН}_2^*\text{СНН}^*$	4	$\text{СН}_3^*\text{СН}_2\text{Н}^*$	6
$\text{Н}_2^*\text{О}$	1	$\text{СН}_2\text{Н}^*\text{О}$	3	$\text{СН}_2^*\text{СН}_2^*$	1	$\text{СН}_3^*\text{СНН}_2^*$	6
$\text{Н}^*\text{О}_2$	1	$\text{СНН}_2^*\text{О}$	3	$\text{СН}_3\text{СНН}^*$	2	$\text{СН}_3^*\text{СН}_3^*$	1
$\text{НН}^*\text{О}_2$	2	$\text{СН}_3^*\text{О}$	1	$\text{СН}_3\text{СН}_2^*$	1	$\text{Н}^*\text{ССО}$	1
$\text{Н}_2^*\text{О}_2$	1	$\text{СН}_3\text{ОН}^*$	1	$\text{СН}_2\text{Н}^*\text{СН}_2$	3	$\text{СНН}^*\text{СО}$	2
СН^*	1	$\text{СН}_2\text{Н}^*\text{ОН}$	3	$\text{СН}_2\text{Н}^*\text{СНН}^*$	6	$\text{СН}_2^*\text{СО}$	1
СНН^*	2	$\text{СНН}_2^*\text{ОН}$	3	$\text{СН}_2\text{Н}^*\text{СН}_2^*$	3	$\text{Н}^*\text{ССОН}$	1
СН_2^*	1	$\text{СН}_3^*\text{ОН}$	1	$\text{СНН}_2^*\text{СН}_2$	3	$\text{Н}^*\text{ССОН}^*$	1
$\text{СНН}^*(s)$	2	$\text{СН}_2\text{Н}^*\text{ОН}^*$	3	$\text{СНН}_2^*\text{СНН}^*$	6	НССОН^*	1
$\text{СН}_2^*(s)$	1	$\text{СНН}_2^*\text{ОН}^*$	3	$\text{СНН}_2^*\text{СН}_2^*$	3	$\text{СН}_2\text{СН}^*\text{О}$	1
$\text{СН}_2\text{Н}^*$	3	$\text{СН}_3^*\text{ОН}^*$	1	$\text{СН}_3^*\text{СН}_2$	1	$\text{СНН}^*\text{СНО}$	2
СНН_2^*	3	$\text{С}_2\text{Н}^*$	1	$\text{СН}_3^*\text{СНН}^*$	2	$\text{СНН}^*\text{СН}^*\text{О}$	2
СН_3^*	1	$\text{С}_2\text{НН}^*$	2	$\text{СН}_3^*\text{СН}_2^*$	1	$\text{СН}_2^*\text{СНО}$	1
$\text{СН}_3\text{Н}^*$	4	$\text{С}_2\text{Н}_2^*$	1	$\text{СН}_3\text{СН}_2\text{Н}^*$	6	$\text{СН}_2^*\text{СН}^*\text{О}$	1
$\text{СН}_2\text{Н}_2^*$	6	$\text{СН}_2\text{СН}^*$	1	$\text{СН}_3\text{СНН}_2^*$	6	$\text{СН}_3\text{СН}^*\text{О}$	1
СНН_3^*	4	$\text{СНН}^*\text{СН}$	2	$\text{СН}_3\text{СН}_3^*$	2	$\text{СН}_2\text{Н}^*\text{СНО}$	3
СН_4^*	1	$\text{СНН}^*\text{СН}^*$	2	$\text{СН}_2\text{Н}^*\text{СН}_3$	6	$\text{СН}_2\text{Н}^*\text{СН}^*\text{О}$	3
$\text{Н}^*\text{СО}$	1	$\text{СН}_2^*\text{СН}$	1	$\text{СН}_2\text{Н}^*\text{СН}_2\text{Н}^*$	9	$\text{СНН}_2^*\text{СНО}$	3
$\text{СНН}^*\text{О}$	2	$\text{СН}_2^*\text{СН}^*$	1	$\text{СН}_2\text{Н}^*\text{СНН}_2^*$	18	$\text{СНН}_2^*\text{СН}^*\text{О}$	3
$\text{СН}_2^*\text{О}$	1	$\text{СН}_2\text{СНН}^*$	4	$\text{СН}_2\text{Н}^*\text{СН}_3^*$	6	$\text{СН}_3^*\text{СНО}$	1
		$\text{СН}_2\text{СН}_2^*$	2	$\text{СНН}_2^*\text{СН}_3$	6	$\text{СН}_3^*\text{СН}^*\text{О}$	1

вычисления $\frac{S_k}{R}$ меченого соединения к коэффициенту a_{7k} немеченого соединения прибавляется натуральный логарифм отношения чисел симметрии немеченого (σ) и меченого (σ^*) соединений $\ln(\sigma/\sigma^*)$. Например, для соединения НН^* к a_{7k} добавляется $\ln 2$. В таблице приведены значения отношения σ/σ^* , использованные в данной работе для вычисления энтропии S_k всех включенных в кинетическую схему частиц, содержащих метку.

Точность расчета и сходимость решения определяются числом точек на области интегрирования (положение холодной границы — (−8) см, положение горячей границы — (+40) см). В данной работе оно составило $200 \div 280$. Начало координат помещено в точку, где температура во фронте пламени равна 400 К. Модифицированная кинетическая схема для расчета скорости распространения пламени была проверена сопоставлением с расчетами скорости с использованием немодифициро-

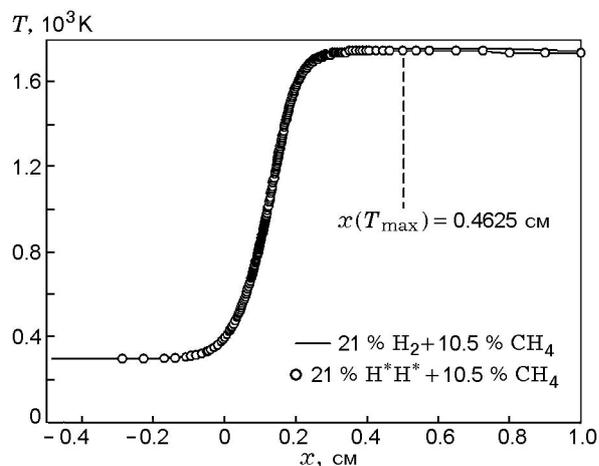


Рис. 1. Сравнение профилей температуры пламени для смесей 21 % H^*H^* + 10.5 % CH_4 + воздух и 21 % H_2 + 10.5 % CH_4 + воздух при $p = 0.1$ МПа, $T_0 = 298$ К

ванной схемы GRI Mech-3. Сравнение данных по нормальным скоростям и профилю температуры, полученных расчетами по схеме GRI Mech-3 и модифицированной схеме, показало хорошее их совпадение. На рис. 1 приведено сравнение профилей температуры для смесей 21 % H_2 + 10.5 % CH_4 + воздух и 21 % H^*H^* + 10.5 % CH_4 + воздух, полученных при использовании модифицированной схемы. Видно, что имеется достаточно хорошее совпадение профилей температур для этих пламен. Значения нормальных скоростей согласуются с точностью до 1 %. Расчет равновесия выполнен по модифицированной программе расчета равновесия. Моделирование проводилось для давления 0.1 МПа и начальной температуры 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены богатые концентрационные пределы распространения пламени в смесях водород — метан — воздух, полученные разными методами, с наличием и без теплопотерь в стенке экспериментального устройства. Кривая 1 получена для сферического сосуда объемом 3 л при центральном зажигании электрической искрой. Линия 3 соответствует границе области по правилу Ле-Шателье [1] для пределов распространения пламени. Граница области распространения пламени 2 получена методом проскока пламени в узкую трубку, т. е. в условиях больших теплопотерь из зоны пламени. Видно, что в последнем случае

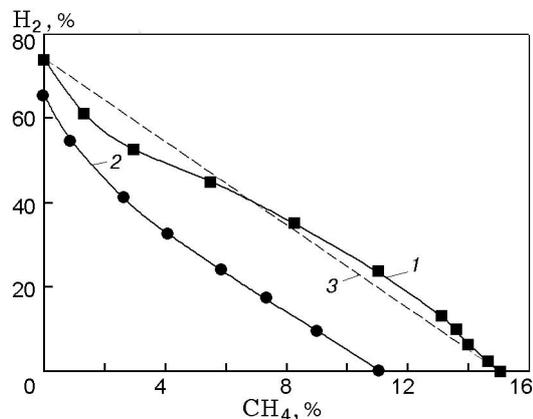


Рис. 2. Зависимость пределов распространения пламени в смесях водород — воздух от количества добавки метана:

1 — сферический сосуд, $p_0 = 0.12$ МПа, $T_0 = 298$ К; 2 — метод проскока; 3 — по правилу Ле-Шателье

зависимость богатого предела от добавки метана имеет характерный для ингибирования вид. Она состоит из нелинейной и линейной частей, и ее можно описать в соответствии с представлениями [12]. Кривая 1 имеет более сложный вид. В работах [1, 2] высказано предположение о том, что такой характер зависимости обусловлен двумя факторами: ингибированием метаном окисления водорода и селективным окислением водорода. Поскольку граница области распространения пламени 2 расположена ближе к стехиометрическим составам, из этого предположения следует, что селективность окисления водорода может быть свойственна только богатым смесям топливо — окислитель и может отсутствовать в смесях, более близких к стехиометрическим.

В данной работе численное моделирование проводилось для смеси 21 % H^*H^* + 10.5 % CH_4 + воздух. Расчеты подтвердили данные [4, 5] о сверхадиабатичности пламен углеводородов с добавками водорода. Максимальная температура в пламени 21 % H^*H^* + 10.5 % CH_4 + воздух равна 1749 К и превышает равновесное значение 1657.2 К на 91.8 К. На рис. 3 приведены профили концентраций основных компонентов. Видно, что концентрация исходного меченого молекулярного водорода H^*H^* начинает меняться заметно раньше по сравнению с метаном. Образующиеся из метана молекулы водорода H_2 и HH^* появляются в низкотемпературной зоне, там, где метан и кислород еще не начали реагировать. Из ри-

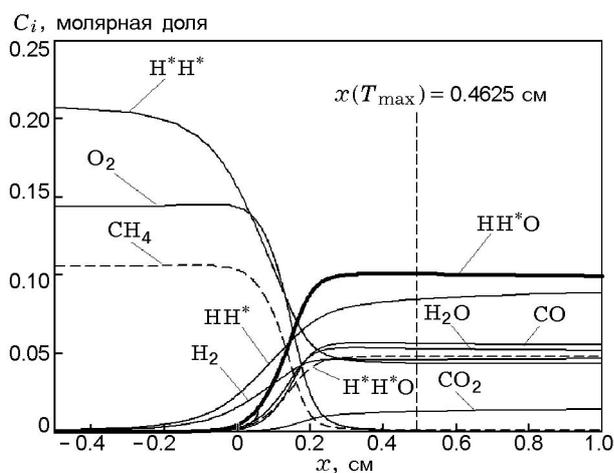


Рис. 3. Профили концентраций компонентов с меткой и без метки в пламени смеси 21 % H^*H^* + 10.5 % CH_4 + воздух

сунка следует, что исходный меченый водород расходуется не полностью, его профиль менее крутой по сравнению с профилями метана, воды и оксидов углерода. Это связано с тем, что водород, как легкая молекула, имеет более высокий коэффициент диффузии. Диффузионный поток направлен в сторону продуктов сгорания. В зоне реакции образуется немеченый водород H_2 из метана и диффундирует в низкотемпературную зону. Немеченые метановые атомы водорода поступают в зону подогрева и с молекулярным водородом HH^* , образующимся из атома меченого исходного водорода и немеченого атома из молекулы метана. Профили меченого молекулярного водорода также менее крутые по сравнению с профилями метана, воды и оксидов углерода.

На рис. 4 приведены нормированные профили концентраций основных компонентов, участвующих в реакциях в пламени 21 % H^*H^* + 10.5 % CH_4 + воздух. Нормировка проводилась по равновесным или исходным концентрациям компонентов. Нормированные профили H_2O и $\text{H}^*\text{H}^*\text{O}$ достаточно близки, профиль H_2O немного опережает профиль $\text{H}^*\text{H}^*\text{O}$. Концентрация воды, меченой и немеченой, вблизи точки с максимальной температурой превышает равновесное значение. В то же время концентрация оксидов углерода существенно ниже равновесного значения. Концентрации молекул водорода HH^* и H_2 также ниже равновесного значения. Это говорит о том, что в продуктах сгорания большая часть кислорода находится в молекулах воды

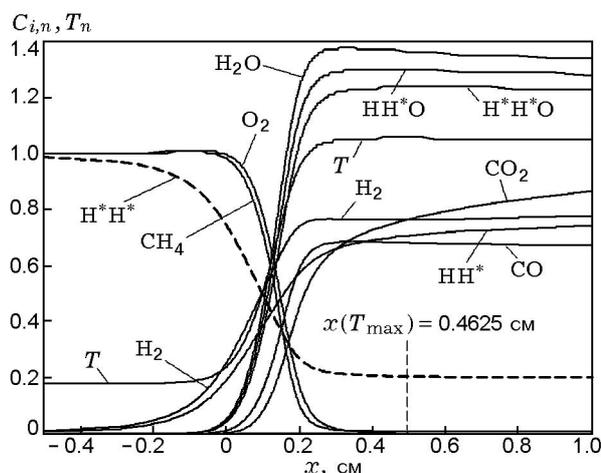


Рис. 4. Нормированные профили температуры и концентраций компонентов с меткой и без метки в пламени смеси 21 % H^*H^* + 10.5 % CH_4 + воздух

и меньшая — в оксидах углерода. После достижения максимального значения температура стремится к равновесному значению сверху. То же самое происходит и с концентрацией компонентов в продуктах. Концентрация воды падает, водорода ($\text{H}_2 + \text{HH}^* + \text{H}^*\text{H}^*$) и оксидов углерода — растет. Молярная доля водорода ($\text{H}_2 + \text{HH}^* + \text{H}^*\text{H}^*$) в равновесных продуктах (0.238974) выше исходной (0.21).

Преимущественное образование воды и создает эффект сверхадиабатических температур рассматриваемого пламени, поскольку, как показывают оценки стандартной энтальпии образования продуктов в точке с максимальной температурой пламени, она ниже стандартной энтальпии образования равновесных продуктов. Это связано с тем, что стандартная энтальпия образования двух молей воды из одного моля кислорода равна (-483.68) кДж/моль, двух молей CO — (-221) кДж/моль, одного моля CO_2 — (-393.5) кДж/моль, т. е. образование сверхравновесной воды дает наибольшую разность между полной энтальпией и стандартной энтальпией образования продуктов. Соответственно тепла выделяется больше и температура выше. В качестве примера на рис. 5 приведены профили полной энтальпии и стандартной энтальпии образования для пламени 44 % H_2 + 5 % CH_4 + воздух. Разница между полной и стандартной энтальпиями дает тепло, которое и определяет температурный профиль. Видно, что максимальное значение выделившегося тепла находится в точке фронта

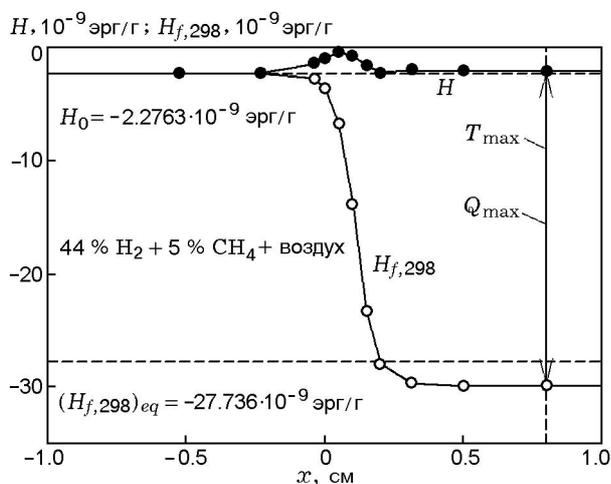
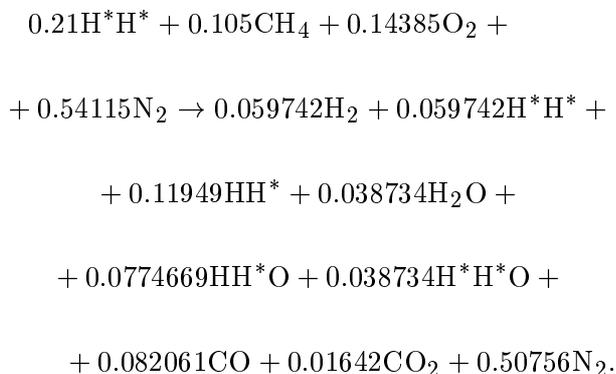


Рис. 5. Профили полной и стандартной энтальпии образования в пламени смеси 44 % H_2 + 5 % CH_4 + воздух

с максимальным значением температуры и оно превышает свое равновесное значение.

Рассмотрим пламя околограничной смеси 21 % H^*H^* + 10.5 % CH_4 + воздух. Уравнение реакции имеет вид



В правой его части представлены равновесные продукты в молярных долях. Исходный кислород ушел на образование CO , CO_2 и H_2O . В равновесии, когда нет селективного окисления, на образование воды уходит 61.14 % исходного кислорода, остальной кислород идет на образование CO и CO_2 .

В равновесных продуктах пламени должно быть такое же соотношение. На рис. 6 представлены профили доли атомов кислорода, образовавших меченую и немеченую воду $\beta = \text{O}_\text{H}/(\text{O}_\text{H} + \text{O}_\text{C})$, и профиль доли атомов кислорода, образовавших меченую воду $\alpha = (\text{H}^*\text{H}^*\text{O} + 0.5\text{HH}^*\text{O})/(\text{H}^*\text{H}^*\text{O} + \text{HH}^*\text{O} + \text{H}_2\text{O})$. Здесь O_H — число атомов кислорода, находящихся в воде,

O_C — число атомов кислорода в оксидах углерода. Линия $\beta_{eq} = 0.6114$ соответствует распределению кислорода в равновесных продуктах. Видно, что во фронте пламени суммарная доля атомов кислорода в меченой и немеченой воде больше ее доли в равновесных продуктах. Это справедливо и для координаты с максимальным значением температуры пламени. Линия $\alpha_{eq} = 0.5$ соответствует распределению кислорода в меченой и немеченой воде. В равновесных продуктах количество меченой воды равно количеству немеченой воды. С другой стороны, по всему фронту пламени количество меченой воды практически равно количеству немеченой воды (см. рис. 6). Поскольку во фронте пламени доля кислорода в молекулах воды больше доли кислорода в равновесных продуктах, то можно сделать вывод о том, что кислорода в меченой воде больше количества кислорода в меченой воде в равновесных продуктах. Соответственно исходный водород имеет некоторое преимущество по сравнению с метаном в конкуренции за кислород. Имеет место селективное окисление. Селективное окисление исходного водорода вносит свой вклад в природу сверхадиабатических температур пламени. Поскольку для изучаемой смеси вся образующаяся во фронте пламени вода состоит практически из 50 % (см. рис. 6) меченой и 50 % немеченой, то сверхадиабатичность пламени, связанная с образованием сверхравновесных концентраций воды в продуктах, обусловлена в равной степени образованием воды из исходного молекулярного водорода и воды из метана. При других соотношениях между

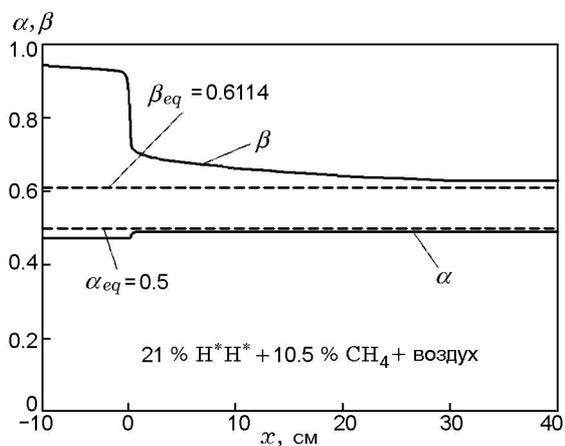


Рис. 6. Профили α и β в пламени смеси 21 % H^*H^* + 10.5 % CH_4 + воздух

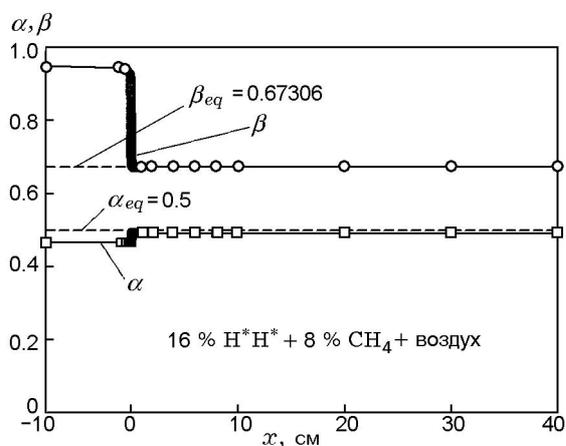


Рис. 7. Профили α и β в пламени смеси 16 % H_2 + 8 % CH_4 + воздух

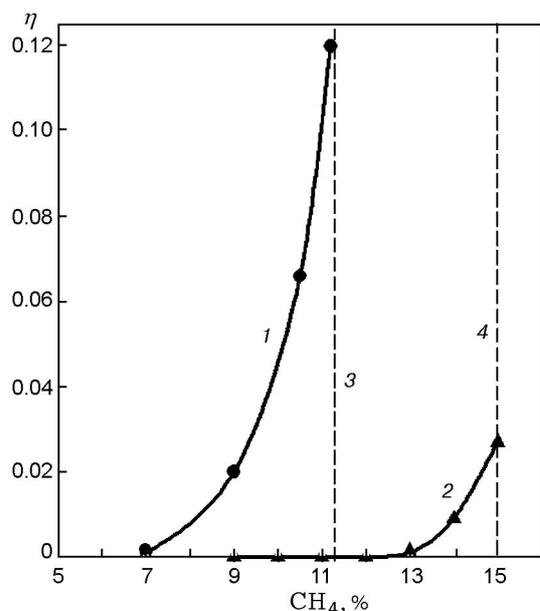


Рис. 8. Зависимость степени сверхадиабатичности η от объемной концентрации метана: 1 — $2\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{воздух}$, 2 — $\text{CH}_4 + \text{воздух}$, 3, 4 — предельные концентрации

метаном и водородом в исходной смеси вклады в сверхравновесные концентрации воды и тем самым в эффект сверхадиабатических температур пламени могут быть другими.

В пламени смесей, более близких к стехиометрическим, эффект сверхадиабатических температур исчезает. Так, в смеси 16 % H_2 + 8 % CH_4 + воздух, которая находится вблизи линии 2 рис. 1, температура пламени постоянно растет и достигает равновесного значения

на бесконечности, т. е. сверхадиабатичность отсутствует. Исходный молекулярный водород не имеет преимущества по отношению к кислороду по сравнению с метаном. При максимальной температуре пламени на расстоянии 30 ÷ 40 см от основной зоны реакции кислород распределяется между водой и оксидами углерода в соответствии с равновесными значениями (рис. 7).

На рис. 8 приведена зависимость степени сверхадиабатичности η от концентрации метана в смеси $2\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{воздух}$. Величину η в пламени определим отношением

$$\eta = (T_{b,\max} - T_{b,eq}) / (T_{b,eq} - T_0).$$

Здесь $T_{b,\max}$ — максимальная расчетная температура пламени, $T_{b,eq}$ — равновесная температура пламени, T_0 — начальная температура смеси. Видно, что в богатых смесях метана с воздухом степень сверхадиабатичности пламени не превышает значения 0.025. При добавлении водорода в метановоздушные смеси степень сверхадиабатичности растет (см. рис. 8, кривая 1). Наибольшего значения η достигает не в пламени метановоздушной смеси, а в пламени с достаточно большим содержанием водорода (рис. 9, кривая 1). На рис. 9 представле-

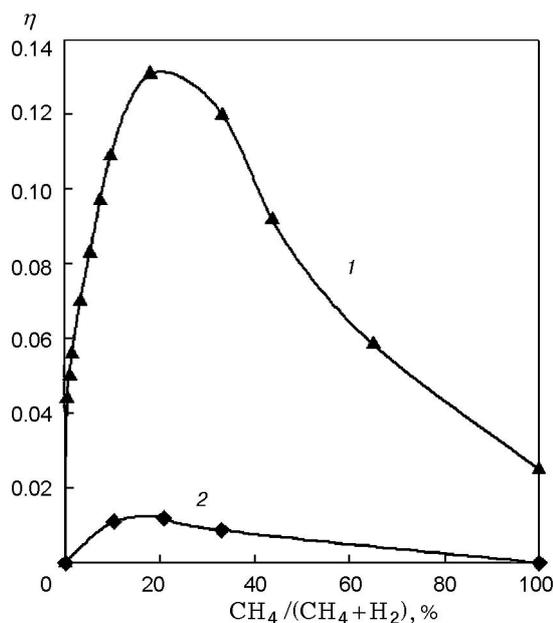


Рис. 9. Зависимость степени сверхадиабатичности от концентрации метана в смеси метан/водород:

1 — вдоль линии 1, рис. 2, 2 — вдоль линии 2, рис. 2

на зависимость степени сверхadiaбатичности от доли метана в смеси с водородом на богатой границе области распространения пламени. Видно, что степень сверхadiaбатичности в пламени водород — метан — воздух нелинейно зависит от соотношения между метаном и водородом. Наибольшее значение η соответствует соотношению $\text{CH}_4/(\text{CH}_4 + \text{H}_2) = 0.25$. За счет этого при увеличении доли метана в смеси с водородом критические условия на пределе достигаются в более богатых смесях. Соответственно и пределы будут шире по сравнению с рассчитанными по правилу Ле-Шателье. Для смесей, близких к стехиометрическим, величина η близка к нулю, независимо от соотношения между метаном и водородом в этой смеси.

Таким образом, анализ расчетных данных, полученных методом меченых атомов, показывает, что в пламени богатых гомогенных смесей водорода, метана и воздуха имеет место селективное окисление исходного молекулярного водорода. Образование сверхравновесных концентраций меченой и немеченой воды приводит к сверхadiaбатическим температурам рассматриваемых пламен. Наличие эффекта сверхadiaбатических температур пламени расширяет область распространения пламени и определяет нелинейность зависимости богатого предела в области больших добавок метана. Отсутствие сверхadiaбатичности в пламени смесей, более близких к стехиометрическим, определяет линейность зависимости богатого предела в области больших добавок метана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бунев В. А., Бабкин В. С. О причинах отклонения от правила Ле-Шателье для пределов распространения пламени // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 1. С. 135–138.
2. Бунев В. А., Бабкин В. С. Об отклонениях от правила Ле-Шателье для пределов распространения пламени // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 4. С. 605–607.
3. Розловский А. И. Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980.
4. Liu F., Gulder O. L. Effects of H_2 and H preferential diffusion and unity Lewis number on superadiabatic flame temperatures in rich premixed methane flames // Combust. Flame. 2005. V. 143. P. 264–281.
5. Бунев В. А., Бабкин В. С. Химические превращения в низкотемпературной зоне ламинарного пламени богатой пропановоздушной смеси // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, № 5. С. 14–19.
6. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A. PREMIX. Sandia National Laboratories Report No. SAND85-8240.
7. 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 SAND 89-8009B.
8. Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., et al. GRI Mech 3.0 (1999). http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
9. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
10. Schlag E. W. Symmetry numbers and reaction rates // J. Chem. Phys. 1963. V. 38, N 10. P. 2480–2482.
11. Bishop D. M., Laidler K. J. Symmetry numbers and statistical factors in rate theory // J. Chem. Phys. 1965. V. 42, N 5. P. 1688–1691.
12. Замашиков В. В., Бунев В. А. Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 4. С. 15–24.

*Поступила в редакцию 1/VII 2003 г.,
в окончательном варианте — 26/III 2007 г.*