

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Теснер. Образование углерода из углеводов газовой фазы. М., «Химия», 1972.
2. П. А. Теснер, В. Г. Кнорре. ФГВ, 1970, 6, 6.
3. P. F. Jessen, A. G. Gaydon. 12-th Symp. (Inter.) Combust., The Combust. Inst., Pittsburgh, 1968.
4. K. H. Homann, H. G. Wagner. 11-th Symp. (Inter.) on Combust., The Combust. Inst., Pittsburgh., 1967.
5. U. Bonne, K. H. Homann, H. G. Wagner. 10-th Symp. (Inter.) Combust., Pittsburgh, 1965.
6. Г. Б. Пальмер, Ч. Ф. Кюллис. В сб. «Химические и физические свойства углерода». Под ред. Ф. Уокера. М., «Мир», 1969.
7. S. Cozzi, D. Cadorn. Comb. Sci. Technol., 1972, 5, 5.
8. В. Ф. Суровикин, П. А. Теснер. Газовая промышленность, 1965, 5.
9. P. A. Tesner, T. D. Snegiriova, V. G. Knorre. Comb. and Flame, 1971, 17, 253.
10. M. W. Thring. Comb. Sci. Technol., 1972, 5, 5.
11. В. Ф. Суровикин. В сб. «Производство и свойства углеродных саж». Омск, Зап. Сиб. кн. изд-во, 1972.
12. A. Feugier. Rev. Inst. Fr. Petrol., 1969, 24(11), 1374.
13. J. B. Howard. 12-th Symp. (Inter.) Combust., The Combust. Inst., Pittsburgh, 1968.
14. W. G. Parker, H. G. Wolfhard. J. Chem. Soc., 1950, 2038.
15. А. Г. Амелин. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М., «Химия», 1965.
16. R. M. Fristrom. Exper. Methods in Comb. Research Agard., 1961, 39, 6.
17. М. М. Гильбурд, Ф. Б. Моин. Кинетика и катализ, 1967, 8, 261.
18. G. Prado, A. Eckhardt, J. Lahaye. C. R. Acad. Sci., Paris, 1970, 271.
19. В. Ф. Суровикин. Канд. дисс., ВНИИГАЗ, М., 1965.
20. G. Prado, J. Lahaye. Comptes rendus, 1972, 274, Serie C, 569.
21. W. E. Garner, H. R. Hailes. Proc. Roy. Soc., A139, 576; Б. Дельмон. Кинетика гетерогенных реакций. М., «Мир», 1972.
22. P. A. Marsh, A. Voeta. o. Carbon, 1971, 9, 797.
23. D. Rivin. Rubber Chem. and Technol., 1971, 44, 2.
24. K. A. Burgess, C. E. Scott, W. H. Hess. Rubber World, 1971, 164, 2.
25. R. C. Millikan. J. Phys. Chem., 1962, 66, 5.
26. P. A. Tesner, E. J. Tsygankova. a. o. Comb. and Flame, 1971, 17, 3.
27. Л. П. Гилязетдинов. Химия твердого топлива, 1972, 3.

УДК 536.46+662.61

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ МЕТАНО-КИСЛОРОДНОГО ПЛАМЕНИ

В. Я. Басевич, С. М. Козарко, В. С. Посвянский

(Москва)

Важной задачей теории горения является установление механизма реакций в зоне пламени. Из распространенных топлив, по-видимому, только для водорода с кислородом имеется согласие в отношении основных стадий процесса горения. Для более сложных реакций, в частности высокотемпературного окисления метана, предложено несколько различных схем, имеющих, правда, и общие черты. В настоящее время необходима всесторонняя проверка предложенных схем на основе экспериментального материала, относящегося к самым разнообразным экспериментальным условиям.

В работах [1, 2] был предложен механизм горения метана, где он проверялся для условий самовоспламенения. При совместном решении уравнений баланса тепла и вещества с учетом теплопроводности и диффузии кинетический механизм может быть распространен и на условия

движущегося ламинарного пламени. Такое, разумеется, численное решение задачи для горения метана с кислородом на ЭВМ в принципе возможно, однако потребует больших затрат машинного времени. Ниже приводится упрощенное решение задачи, а именно только для системы уравнений баланса вещества с диффузионным членом при постоянной температуре, которая принимается равной температуре горения. Некоторым обоснованием этого является тот факт, что реакции пламени идут в основном в области высоких температур. Система описывает одномерное стационарное распространение пламени.

Математически задача сводится к решению краевой задачи на конечном интервале для системы нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений.

Уравнения для концентраций n_i имеют вид [3]

$$D \frac{d^2 n_i}{dx^2} - u \frac{dn_i}{dx} + \sum W_i = 0, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии; u — заданная скорость подачи горячей смеси; $\sum W_i$ — сумма скоростей реакций, в которых вещество n_i является и расходуется.

На границах зоны реакции поставлены условия

$$\left. n_i - \frac{D}{u} \cdot \frac{dn_i}{dx} \right|_{x=0} = n_{i0}, \quad \left. \frac{dn_i}{dx} \right|_{x=l} = 0, \quad (2)$$

соответствующие предположению, что в смеси, поступающей из $-\infty$, с параметрами u и n_{i0} до точки $x=0$ нет реакций, а в продуктах, уходящих на $+\infty$, при $x \geq l$ $\sum W_i = 0$ [4]. Система уравнений (1) с граничными условиями (2) интегрировалась численно. При этом нелинейная краевая задача должным образом линеаризовалась и решение находилось итерациями (подробнее см. в [3]).

Схема реакций, на основе которой составлялись кинетические члены $\sum W_i$ системы уравнений (1), взята из [1, 2]. В этих работах представлен механизм, состоящий из 86 реакций для 17 частиц: CH_4 , CH_3 , CH_2 , H_2CO , HCO , CO , CO_2 , H_2 , OH , H , O , H_2O , HO_2 , H_2O_2 , O_2 , O_2^* и O_3 . Реакции O_2^* и O_3 , важные для некоторых атомарных пламен, здесь могут не учитываться. На основе многочисленных расчетов процессов самовоспламенения был произведен подбор оптимальных значений констант: при этом из остальных реакций были опущены те, которые в разных условиях на выход основных продуктов влияют меньше, чем фактор (2). Эти оптимальные значения констант скоростей используются в настоящей работе. Кроме того, к схеме были добавлены три реакции, отмеченные ниже буквенными индексами. В результате использовался механизм реакций, показанный в табл. 1, где первые девять реакций соответствуют превращениям собственно метана и его радикалов CH_3 и CH_2 . При этом в качестве устойчивого промежуточного продукта образуются формальдегид и водород. Следующие одиннадцать относятся к реакциям формальдегида и радикала формила, в ходе которых образуется окись углерода и также водород. Дальнейшие процессы описывают образование из окиси углерода углекислоты и превращения водорода, реакции которого в большой степени определяют концентрации главных активных центров горения OH , H и O . Здесь же приведены предэкспоненты A (размерность концентрации — $\text{мол}/\text{см}^3$, времени — с) и энергии активации E . В подавляющем большинстве они совпадают с теми, которые использовались в расчетах [1, 2]. Исключение составляют константы скоростей реакции № 8, 14, 23, 30, 43 и 57, для которых в последнее время были получены более точные значения,

Таблица 1

Механизм окисления метана

№	Реакция	A	E, Дж/моль	Ссылка*
31	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	10^{-10}	36 400	
33	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	48 100	
35	$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	32 500	
42	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2$	10^{-13}	38 500	
54	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	10^{-11}	11 450	
57	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$	$5 \cdot 10^{-11}$	41 600	[6]
59	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$	10^{-11}	0	
81	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	10^{-10}	229 000	
81a	$\text{CH}_4 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$	$3 \cdot 10^{-7}$	366 000	[7]
43	$\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$6 \cdot 10^{-10}$	6 270	
44	$\text{H}_2\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$	10^{-10}	6 270	
45	$\text{H}_2\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	22 900	
46	$\text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$	$5 \cdot 10^{-13}$	133 000	
46a	$\text{H}_2\text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	$8,3 \cdot 10^{-8}$	300 000	[8]
66	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$	61 500	
68	$\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	10^{-10}	0	
69	$\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	10^{-10}	20 800	
70	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	10^{-10}	31 200	
70a	$\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	10^{-12}	0	[9]
86	$\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	10^{-12}	0	
21	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$4,8 \cdot 10^{-12}$	23 700	
23	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$	10^{-34}	0	[10]
24	$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	$3 \cdot 10^{-11}$	33 300	
1,2	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$4 \cdot 10^{-11}$	21 600	
3,4	$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	66 500	
5,6	$\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	$4,2 \cdot 10^{-12}$	32 100	
9,10	$\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	0	
11	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	10^{-32}	0	
12	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$5 \cdot 10^{-33}$	0	
13	$\text{OH} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	10^{-31}	0	
19	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$	$4 \cdot 10^{-32}$	0	
83	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$4,2 \cdot 10^{-12}$	162 500	
17	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	10^{-11}	0	
26	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	10^{-11}	0	
27	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	10^{-11}	0	
7	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$5 \cdot 10^{-33}$	0	
28	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$1,2 \cdot 10^{-30}$	0	
8	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	6 690	[11]
14	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	17 500	[12]
30	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	26 600	[12]

* Здесь не приводятся ссылки для констант скоростей, которые указаны в [1, 2].

В механизме учитываются только достаточно быстрые обратные реакции (отмечены стрелками). Поскольку в пределах фронта пламени равновесие обычно не успевает установиться [4], пренебрежение медленными обратными реакциями не может внести существенных искажений. Практически этот же механизм реакций (см. табл. 1) применялся ранее для расчетов образования окиси азота и химионизации при горении [13].

Расчеты проводились для 13 компонент и соответственно системы из 13 уравнений ($i = \text{CH}_4, \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{H}_2\text{CO}, \text{HCO}, \text{CO}, \text{H}_2, \text{OH}, \text{H}, \text{O}, \text{H}_2\text{O}, \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$). Для бедных метано-кислородных смесей с большим избытком кислорода возникает дополнительная возможность упрощения: уравнения для кислорода O_2 и углекислого газа CO_2 можно не решать. Значения n_{O_2} принимались постоянными и равными среднему между его начальной и конечной концентрациями. Текущие значения n_{CO_2} не влияют на кинетику реакций, а максимальное значение его

концентрации может быть найдено по разности концентраций в конце зоны реакции:

$$n_{(\text{CO}_2)_{x=l}} = n_{(\text{CH}_4)_0} - (n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CH}_3} + n_{\text{CH}_2} + n_{\text{H}_2\text{CO}} + n_{\text{HCO}})_{x=l} \cong n_{(\text{CH}_4)_0} - n_{(\text{CO})_{x=l}}$$

По справочным данным или по приближенным оценкам были приняты следующие значения коэффициентов диффузии (D_0 , см²/с) при нормальных условиях ($p_0 = 1,01 \cdot 10^5$ Па, $T_0 = 293$ К):

CH ₄	CH ₃	CH ₂	H ₂ CO	HCO	CO	H ₂	OH	H	O	H ₂ O	HO ₂	H ₂ O ₂
0,22	0,28	0,28	0,13	0,19	0,19	0,78	0,26	1,06	0,29	0,27	0,26	0,25

Эти коэффициенты для условий зоны горения пересчитывались согласно зависимости

$$D = D_0 (p_0/p) \cdot (T/T_0)^{1,75},$$

где p и T — соответственно давление и температура в зоне горения. При нормальной скорости распространения пламени u_0 в зоне реакции

$$u = u_0 T/T_0.$$

Расчеты проводились для условий опытов [14], в которых были получены данные по анализу конечных и промежуточных продуктов, наиболее подробные из имеющихся в настоящее время. В опытах $n_{(\text{CH}_4)_0} = 9,5\%$, $n_{(\text{O}_2)_0} = 90,5\%$, $p = 4,9 \cdot 10^3$ Па, $T = 1900$ К, $u = 67$ см/с, $l = 0,5 \div 1,0$ см. С помощью газоотборника, соединенного с время-пролетным масс-спектрометром, снимались профили концентраций конечных и промежуточных продуктов по зоне реакции (точность по координате не менее 0,05 см).

Кинетические кривые, представляющие концентрации продуктов в зоне реакции, приведены на рисунке. Здесь указаны также принятый ход температуры и концентрация метана для $x \leq 0$, построенная по уравнению (1) при $\sum W_i = 0$ (штриховая линия).

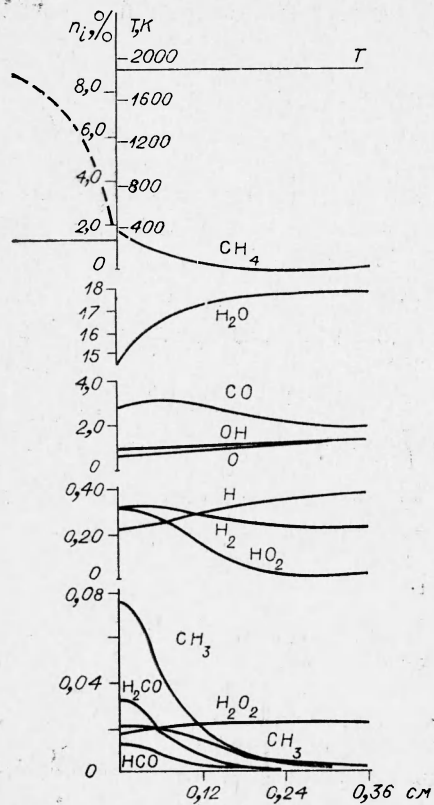
Расчитанные и опытные концентрации хорошо согласуются друг с другом, а их максимальные значения сопоставлены в табл. 2.

Некоторое сокращение расчетной зоны реакции ($l \approx 0,36$ см) по сравнению с опытной объясняется тем, что в расчете на всей ширине зоны реакции принята максимальная температура 1900 К, а в эксперименте зона химического превращения захватывает область температур 1200—1900 К.

Расчетные данные удовлетворительно соответствуют опытным. Их точность близка к той, которая ранее была получена для процесса самовоспламенения. Отсюда можно сделать заключение о правдоподобии предложенной схемы и правильном выборе констант скоростей основных реакций. Исключение составляют концентрации CH_2 и HO_2 , где расхождение между опытом и расчетом составляет большую величину. Как показали дополнительные расчеты, в рассматриваемых условиях пламени (бедные смеси, высокие температуры) образование CH_2 и HO_2 связано с побочными реакциями, которые в приведенном выше кратком механизме представлены недостаточно полно.

Расчеты показали также, что реакции зарождения цепей № 46а, 81, 81а и 83, играющие важную роль при самовоспламенении, в условиях пламени не имеют существенного значения. Реакции, связанные с образованием и расходом перекиси водорода, заметно хотя и не очень сильно влияют на течение главного окислительного процесса.

При решении системы уравнений (1) совместно с соответствующим уравнением тепловсго баланса может быть вычислена и величина нор-



Кинетические кривые метано-кислородного пламени. Начальные условия:
 $n_{(\text{CH}_4)_0} = 9,5\%$, $n_{(\text{O}_2)_0} = 90,5\%$,
 $T = 1900 \text{ K}$, $p = 4,9 \cdot 10^3 \text{ Па}$, $u_0 = 67 \text{ см/с}$

предложенную модель реакции и значения констант следует рассматривать как приближенные.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

1. Система уравнений баланса вещества с учетом диффузии при постоянной температуре, по-видимому, правильно передает суть процессов высокотемпературной кинетики распространяющегося пламени.
2. Предложенный механизм горения метана с кислородом в основном соответствует кинетике реакций при распространении пламени

Поступила в редакцию
19/VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Г. А. Фурман. Второй Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. М., ИХФ, 1969, с. 92.
2. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, Г. А. Фурман. Изв. АН СССР, сер. химич., 1971, 1406, 2109; 1972, 2139.
3. Б. В. Новожилов, В. С. Посвянский. ФГВ, 1974, 10, 94.
4. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 590.
5. K. V. Bischoff. Chem. Eng. Soc., 1961, 16, 131.
6. A. M. Dean, G. V. Kistiakowsky. J. Chem. Phys., 1971, 54, 1718.
7. R. Hartig, J. Troe, H. G. Wagner. 13-th Symp. (Int.) on Combustion. Comb. Institut, Pittsburgh, 1971, p. 147.
8. H. G. Schecker, W. Jost, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1969, 73, 521.

Таблица 2

Максимальные значения концентраций, %

i	Расчет	Опыт [14]
H_2O	17,9	17,2
CO_2	7,60	6,75
CO	3,16	4,5
OH	1,25	2,1
O	1,20	2,4
H	0,38	0,43
H_2	0,32	0,56
HO_2	0,32	0,02
CH_2	0,08	0,16
H_2CO	0,04	0,15
CH_2	0,02	$< 5 \cdot 10^{-4}$
HCO	0,012	$< 0,004$

мальной скорости распространения пламени метана. Однако при постоянной температуре, равной температуре горения (основное предположение настоящей работы), величина нормальной скорости не может быть вычислена, так как u в (1) должна быть задана вместе с l в (2). Поскольку определение точной кинетической схемы и констант скоростей реакций достаточно сложно,

