

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В БОГАТЫХ СМЕСЯХ ВОДОРОД — ПРОПАН — ВОЗДУХ

В. В. Замашников, И. Г. Намятов, В. А. Бунев

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

Численно исследован процесс распространения плоского ламинарного пламени в богатых гомогенных смесях пропан — воздух и водород — пропан — воздух. Показано, что максимальная температура пламени превышает термодинамически равновесную и достигается, когда химические и физические процессы еще не завершены. Степень сверхадиабатичности зависит от соотношения концентраций водорода и пропана. Сверхадиабатичность в богатых смесях водород — пропан — воздух наряду с ингибирующим влиянием пропана определяет отклонение от правила Ле-Шателье для пределов распространения пламени в этих смесях.

Ключевые слова: сверхадиабатичность газовых пламен, максимальная температура пламени, углеводородные пламена, пределы распространения пламени, ингибирование, промотирование.

В работе [1] приведены данные о том, что при добавлении 2 ÷ 7 % об. водорода к смеси пропана с воздухом возможно существование пламени при концентрациях пропана, превышающих его богатый концентрационный предел распространения. С другой стороны, добавки пропана ингибируют богатый предел в смесях водород — воздух, т. е. сужают концентрационную область распространения пламени [2, 3]. Следовательно, в богатых смесях водород — пропан — воздух имеют место по крайней мере два разных механизма взаимного влияния топлив на пределы распространения пламени. Во-первых, добавки пропана ингибируют пламена водорода. Ингибирование проявляется при малых добавках пропана [2]. Во-вторых, при малых добавках водорода в богатые смеси пропана с воздухом наблюдается промотирование горения пропана [1]. В работе [2] приведены экспериментальные данные, не подтверждающие промотирование водородом распространения пламени в богатых смесях пропана. Промотирование горения пропана, если оно действительно существует, можно связать не только с увеличением роли цепных разветвленных реакций при добавлении водорода, но и с наличием селективного окисления одного из компонентов топлива, водорода или пропана, при малых концентрациях водорода. Возможны и другие механизмы.

Одним из них может быть механизм, при-

водящий к сверхадиабатичности пламени. Известно [4, 5], что для богатых воздушных смесей углеводородов околопредельного состава, в отличие от бедных смесей, равновесие за зоной реакции в пламени не достигается. Температура плоского пламени богатых смесей пропана с воздухом может отличаться от равновесной на 250 К [4, 5]. Содержание водорода оказывается существенно меньше, а воды соответственно больше равновесного. В [6] численным моделированием показано, что сверхадиабатичность свойственна углеводородным пламенам, в то время как в пламени водорода ее нет. Считается, что падение температуры после максимума обусловлено эндотермическими реакциями распада крупных молекул углеводородов и воды. В [6] утверждается, что сверхадиабатичность связана с наличием во фронте пламени сверхравновесных концентраций воды и СО и определяется особенностями протекания химической реакции. Следует подчеркнуть, что наличие сверхравновесных концентраций воды в пламени не обязательно является причиной сверхадиабатичности. Само сверхравновесие должно быть следствием некоторого процесса. Об этом процессе в [6] не упоминается. В [6] не приводятся данные о роли диффузионных процессов в образовании зон со сверхадиабатическими температурами в богатых углеводородных пламенах. Не очевидно, что добавки водорода в богатые смеси углеводородов могут привести к сужению области распространения пламени за счет того, что пламена водорода не обладают сверхадиабатичностью. В

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 03-03-32357).

этом случае возможно и расширение этой области за счет усиления сверхadiaбатичности при добавках водорода при низких уровнях сверхadiaбатичности углеводородного пламени. Это усиление будет связано с большей реакционной способностью водорода по сравнению с углеводородом.

Численное моделирование показывает, что во многих пламенах равновесие достигается на больших расстояниях от основной зоны реакции. В бедных и стехиометрических смесях [7, 8] температура пламени в конце зоны реакции ниже равновесной и затем медленно продолжает расти. Скорость пламени и предел его распространения зависят не от равновесного значения температуры, а от значения, достигнутого в конце основной зоны реакции, непосредственно за большими градиентами температуры. Этот факт имеет существенное значение, поскольку сверхadiaбатичность может привести к расширению концентрационной области распространения пламени, если максимальная температура в зоне основной реакции за счет каких-либо процессов (например, за счет диффузионного расслоения или особенностей кинетического механизма превращения исходных компонентов) будет превышать равновесное значение.

Цель данной работы — численное исследование природы промотирования распространения пламени в околопредельных богатых смесях пропан — воздух при малых добавках водорода, а также изучение характера влияния водорода на сверхadiaбатичность пропановоздушного пламени.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Пределы распространения пламени определялись в горизонтальной кварцевой трубке с внутренним диаметром 5,1 мм и внешним диаметром 7,2 мм (метод проскока). Исходная смесь готовилась в смесителе высокого давления. Точность измерения объемных концентраций основных компонентов 0,1 %, ингибиторов — 0,01 %. Готовая смесь подавалась по трубке и поджигалась на ее торце. Пламя либо проскакивало внутрь трубки, либо нет. Затем скорость подачи смеси уменьшали, и смесь вновь поджигалась. Скорость подачи смеси постепенно уменьшалась до нулевой. Этот метод характерен большими теплопотерями из фронта пламени. Поэтому область распространения

пламени в этом случае существенно уже получаемой в свободном объеме (в условиях больших сосудов).

По второму методу определение пределов проводилось в сферическом сосуде объемом 10 л. Смеси поджигались нагретой спиралью из нихромовой проволоки диаметром 0,1 и 0,2 мм. Длина спирали подбиралась экспериментально — ≈ 5 и $\approx 1,5$ см соответственно. Конденсатор с запасенной энергией 16 Дж разряжался через спираль. Если ее длина была слишком короткой, она взрывалась. В этом случае смесь могла воспламениться либо не воспламениться. Если спираль слишком длинная, то ее температура была недостаточной для иницирования горения. Оптимальна такая длина, при которой температура максимальна, но спираль при этом не разрушается. При увеличении количества водорода в смеси длину спирали необходимо уменьшать, так как ее максимальная температура зависит от теплопроводности смеси, а она при добавлении водорода увеличивается. Точка поджигания находилась либо в центре сосуда, либо ниже центра. Наблюдение за распространением пламени проводилось с помощью скоростной видеокамеры FASTCAM PCI model 1000 фирмы PHOTRON через оптическое окно. Видеокамера подключалась к компьютеру. Также регистрировалось конечное давление в бомбе. При малой нормальной скорости очаг пламени всплывал к потолку бомбы. Если очаг пламени гас при всплытии, то давление менялось так незначительно, что по показанию манометра это невозможно было заметить. Кроме того, самосвечение пламени, которое регистрировала видеокамера, было так слабо, что не всегда оказывался виден всплывающий очаг. И только когда пламя растекалось по потолку, изменение давления было достаточно большим, чтобы его зарегистрировать манометром. Таким способом регистрировался переход от ситуации, когда очаг всплывал и гас или его вообще не было видно (причем давление практически не менялось), к ситуации, когда пламя растекалось по потолку и давление в сосуде повышалось. При больших значениях нормальной скорости в околопредельных смесях водорода с воздухом с небольшими добавками пропана пламя либо распространялось по всему сосуду (при этом давление изменялось), либо вообще не распространялось и давление не изменялось. Давление измерялось с помощью образцового манометра.

метра. Точность определения объемного состава смеси составляла $\pm 0,1\%$, количество экспериментов, подтверждающих наличие или отсутствие распространения пламени при поджигании, не менее 6.

Скорость распространения пламени и профили концентраций в системе водород — пропан — воздух рассчитывались с помощью пакета программ [9, 10] и кинетической схемы [11] без блока реакций с участием азота, т. е. количество реакций было сокращено до 776 реакций для 92 частиц. CHEMKIN позволяет решить систему уравнений, которая описывает свободно распространяющееся одномерное ламинарное пламя и включает уравнение сохранения массы, уравнения неразрывности компонентов, уравнение энергии и вспомогательные соотношения: уравнение состояния идеального газа, зависимость энтальпии для каждого компонента смеси от температуры. Характеристики пламени и состояния равновесия рассчитывались по одной и той же кинетической схеме с базой данных термодинамических свойств частиц [9–11]. Использовались рекомендованные значения констант скоростей прямых реакций. Константы обратных реакций автоматически рассчитываются в программе с использованием выражения константы равновесия, согласованного с описанием внутренней энергии частиц. Точность расчета задавалась величиной, характеризующей разницу между последней и предпоследней итерациями. Во всех наших расчетах эта величина принималась равной 10^{-4} . Положение холодной границы — (–8) см, положение горячей границы — (+40) см. Начало координат помещено в точку, где температура в волне горения равна 400 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пламя богатых смесей пропана с воздухом.

На рис. 1 представлены экспериментальные и расчетные значения нормальной скорости распространения пламени в смесях пропан — воздух при начальной температуре $T_0 = 298$ К и давлении $p_0 = 0,1$ МПа. Из рисунка видно, что расчетные данные для богатых смесей достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными [12, 13]. В [14] приведены экспериментальные значения отношения $m = [(CO)(H_2O)]/[(CO_2)(H_2)]$, полученные на основе измерения концентраций в четырех точках фронта пламени смеси 8 % пропана с воздухом. Поскольку в этой работе нет данных о

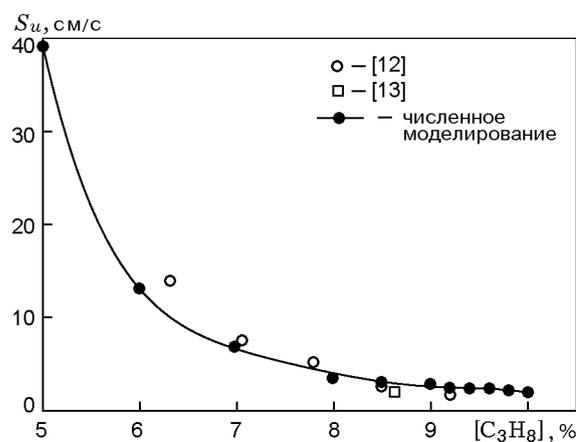


Рис. 1. Зависимость нормальной скорости распространения пламени S_u от концентрации пропана в смесях пропан — воздух ($T_0 = 298$ К, $p_0 = 0,1$ МПа)

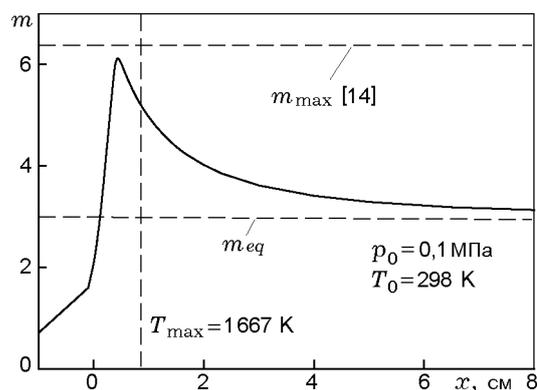


Рис. 2. Распределение отношения m во фронте пламени смеси 8 % C_3H_8 + воздух

профиле температуры в пламени и нельзя сделать пространственную привязку данных по концентрациям, то сопоставить профиль экспериментально полученного значения m с данными численного моделирования нельзя, но можно сравнить максимальные значения. На рис. 2 приведен расчетный профиль m и максимальное экспериментальное значение этого соотношения для пламени смеси 8 % пропана с воздухом. Видно, что расчетные и экспериментальные максимальные значения m достаточно хорошо совпадают. Значительное превышение m над его равновесным значением свидетельствует об отсутствии равновесия в реакции $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ и наличии в этом пламени сверхравновесных концентраций CO и (или) H_2O .

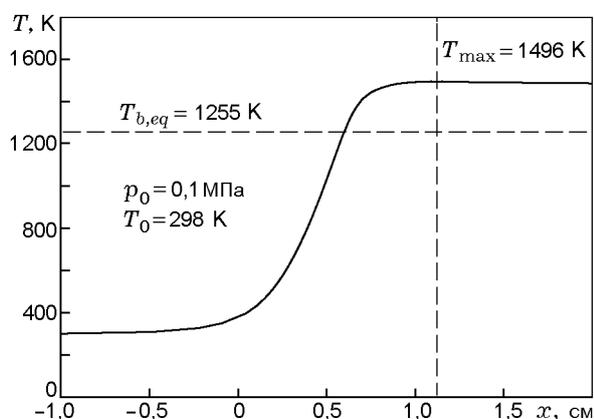


Рис. 3. Профиль температуры во фронте пламени смеси 10 % C_3H_8 + воздух

Достаточно хорошее совпадение данных по нормальным скоростям и по максимальным значениям m говорит о работоспособности кинетических схем и верном выборе коэффициентов диффузии, кинетических констант, термодинамических данных.

Численное моделирование показывает, что максимальная температура в пламени пропана может существенно превышать равновесное значение. На рис. 3 приведен профиль температуры во фронте пламени для предельной смеси 10 % C_3H_8 + воздух при $T_0 = 298$ К и $p_0 = 0,1$ МПа. Максимальное значение температуры равно 1496 К, в то время как равновесное значение 1255 К. Разница составляет 241 К. Приближение к равновесному значению происходит сверху и не завершается на расстояниях 15 ÷ 100 см. Зона основной реакции существенно короче (порядка 1 см). После достижения температурой максимального значения в продуктах идет накопление водорода с одновременным уменьшением концентрации воды. В таблице для сравнения приведены концентрации шести главных компонентов в точке фронта с максимальной температурой и их равновесные концентрации. Видно, что в точке с максимальным значением температуры концентрация воды в несколько раз превышает равновесное значение.

Процесс приближения к равновесию продолжается на больших расстояниях от зоны основной реакции. Исходный пропан полностью расходуется уже на ранних стадиях. В точке с максимальной температурой его мольная концентрация составляет 10^{-8} . Очевид-

КОМПОНЕНТ	$C_{max}, \%$	$C_{eq}, \%$
H_2	13,22	24,56
H_2O	10,48	3,62
CO	13,96	19,43
CO_2	2,28	1,84
CH_4	1,19	0
C_2H_2	0,13	0

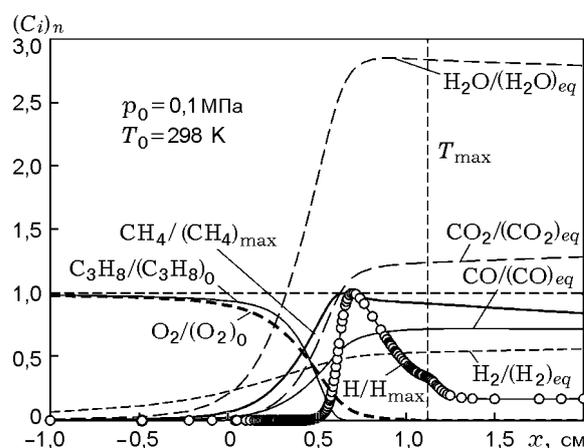


Рис. 4. Зависимость относительных концентраций $H_2/(H_2)_{eq}$, $CO/(CO)_{eq}$, $CO_2/(CO_2)_{eq}$, $C_3H_8/(C_3H_8)_0$, $O_2/(O_2)_0$, $CH_4/(CH_4)_{max}$, $H_2O/(H_2O)_{eq}$ и атома H/H_{max} от координаты во фронте пламени смеси 10 % C_3H_8 + воздух

но, что падение температуры в зоне продуктов не может быть обусловлено эндотермической реакцией распада пропана или других крупных молекул. В этой зоне происходит изменение концентраций H_2 , H_2O , CO , CO_2 за счет их участия в реакциях с суммарным эндотермическим эффектом. Пример такой брутто-реакции — $CH_4 + H_2O = 3H_2 + CO$. В этой реакции поглощается $58,4 \cdot 10^9$ эрг/г. На рис. 4 приведены профили относительных концентраций. Для пропана нормировка проводилась по начальной концентрации пропана, для метана и атома водорода — по их максимальному значению во фронте, для остальных компонентов — по их равновесному значению. Из рисунка видно, что диффузионные потоки молекулярного водорода и метана идут из высокотемпературной зоны в зону подогрева. Эти потоки направлены в сторону подогрева, где реакция только начинает развиваться. Максимальное значение концентрации воды почти в три раза превы-

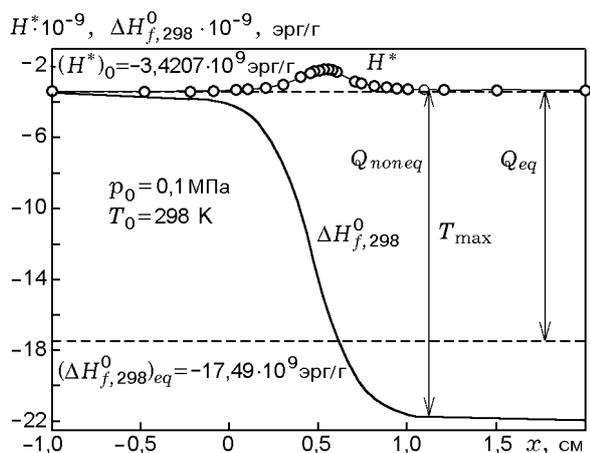


Рис. 6. Зависимость полной энтальпии H^* и стандартной энтальпии образования смеси $\Delta H_{f,298}^0$ от координаты во фронте пламени смеси 10 % C_3H_8 + воздух

на приводят к непостоянству полной энтальпии H^* в волне горения. На рис. 6 показано изменение полной энтальпии по координате во фронте пламени для предельной смеси 10 % C_3H_8 + воздух при нормальных условиях. Видно, что полная энтальпия достигает максимального значения в зоне реакции, но в точке с максимальной температурой пламени она все еще выше своего первоначального значения. Приближение к начальному значению происходит на больших, по сравнению с протяженностью зоны основной реакции, расстояниях от основной зоны реакции. На этом же рисунке приведена зависимость стандартной энтальпии образования газовой смеси $\Delta H_{f,298}^0$ от координаты во фронте пламени. Стандартная энтальпия образования равновесных продуктов $(\Delta H_{f,298}^0)_{eq} = -17,49 \cdot 10^9$ эрг/г, что выше стандартной энтальпии образования неравновесных продуктов $\Delta H_{f,298}^0$. Соответственно, тепловой эффект реакции Q_{noneq} , равный разности между энтальпией образования исходной смеси и стандартной энтальпией образования $\Delta H_{f,298}^0$ для неравновесных продуктов в этой зоне реакции, больше теплового эффекта для равновесного случая Q_{eq} . Это и обуславливает сверхадиабатичность.

На рис. 7 приведены зависимости равновесной температуры пламени $T_{b,eq}$ и максимальной температуры пламени $T_{b,max}$ от концентрации пропана в смеси с воздухом. Видно, что превышение максимального значения тем-

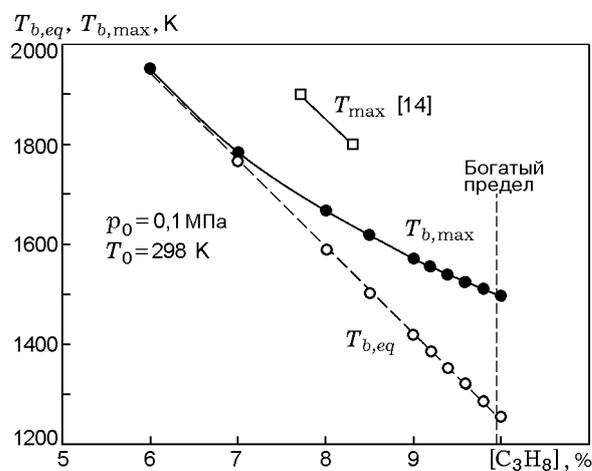


Рис. 7. Зависимость равновесной и максимальной температур пламени от концентрации пропана в смеси с воздухом

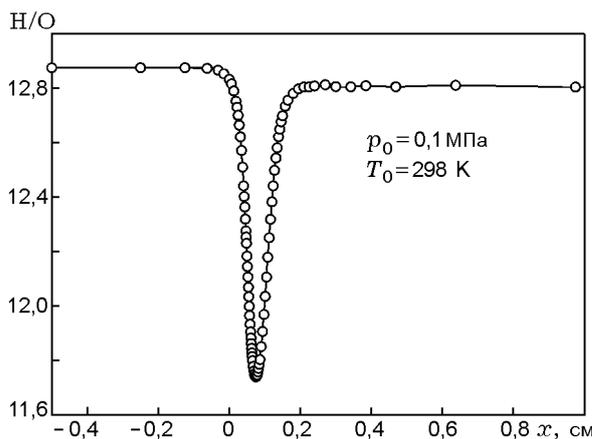


Рис. 8. Зависимость отношения общего числа атомов Н к общему числу атомов О от координаты во фронте пламени смеси 73 % H_2 + воздух

пературы пламени над равновесным начинается при $[C_3H_8] = 7$ %. С увеличением концентрации пропана эта разница растет и достигает максимального значения 241 К на пределе распространения пламени. Измеренные в [14] максимальные температуры пламен смесей 7,7 и 8,3 % пропана с воздухом превышают почти на 200 К полученные численным моделированием максимальные значения.

Пламя богатых смесей водорода с воздухом.

Расчетные данные для богатых смесей водород — воздух показывают, что максимальная температура пламени близка к равновесной. К этому же выводу пришли и авторы работы [6].

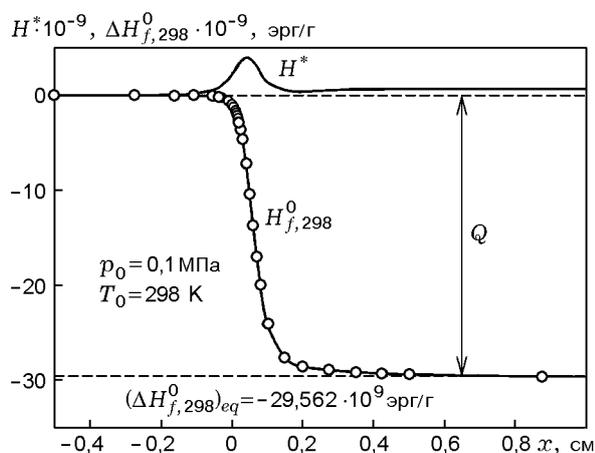


Рис. 9. Зависимость полной энтальпии H^* и стандартной энтальпии образования смеси $\Delta H_{f,298}^0$ от координаты во фронте пламени смеси 73 % H_2 + воздух

В околопредельной смеси 73 % H_2 + воздух отношение общего числа атомов О к общему числу атомов Н в зависимости от координаты во фронте пламени непостоянно (рис. 8). В зоне реакции наблюдается острый пик, что говорит о диффузии исходного водорода в сторону продуктов реакции. Соответственно, полная энтальпия во фронте пламени не сохраняется (рис. 9) и характеризуется наличием максимума. На рис. 9 приведена также зависимость стандартной энтальпии образования газовой смеси $\Delta H_{f,298}^0$ от координаты во фронте пламени. Стандартная энтальпия образования равновесных продуктов $(\Delta H_{f,298}^0)_{eq} = -29,562 \times 10^9$ эрг/г. Видно, что значение $\Delta H_{f,298}^0$ не опускается ниже $(\Delta H_{f,298}^0)_{eq}$. Соответственно, тепловой эффект реакции Q , равный разности между энтальпией образования исходной смеси и стандартной энтальпией образования $\Delta H_{f,298}^0$ для неравновесных продуктов во всей зоне реакции, не может быть больше теплового эффекта для равновесного случая. Сверхадиабатичность отсутствует. Обогащение кислородом происходит в зоне подогрева. Однако оно не приводит к появлению сверхравновесных концентраций воды и сверхадиабатических температур пламени.

Пламя богатых смесей пропана и водорода с воздухом. На рис. 10 приведены экспериментальные данные по пределам распространения пламени в смесях водород — пропан — воздух.

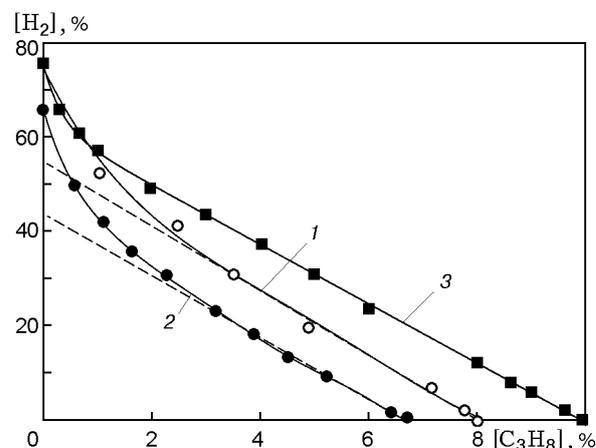


Рис. 10. Зависимость богатого предела распространения пламени в смесях водород — воздух от концентрации пропана:

1 — стандартная труба с $d = 5$ см, нижнее поджигание искрой [2], 2 — метод проскока, трубка с $d = 5,1$ мм, 3 — сферический сосуд объемом 10 л; $T_0 = 298$ К, $p_0 = 0,1$ МПа; штриховые линии — экстраполяция линейного участка зависимости

Линия 1 соответствует данным [2]. Линия 2 получена в настоящей работе методом проскока в узкую трубку (внутренний диаметр трубки близок тушащему диаметру). Видно, что в соответствии с представлениями [3] пропан является активным ингибитором для смесей водород — воздух. Ингибирование обуславливает нелинейную часть зависимости предела от количества добавки. При больших теплопотерях при распространении пламени в узких трубках область распространения сужается, однако характер зависимости предела от добавки пропана сохраняется. Пределы для узких трубок расположены ближе к стехиометрическому составу (кривая 2). Область распространения пламени, полученная в [2], шире. Богатый предел распространения пламени для смесей пропан — воздух, приведенный в данной работе, равен 8 %, что меньше на 1,5 % справочных данных [15]. Для свободного объема пределы должны быть шире. Это подтверждают полученные в настоящей работе пределы в свободном объеме (кривая 3). Богатый предел в смесях пропан — воздух равен 9,95 %. Эти данные согласуются с данными работы [13], в которой критерием наличия распространения пламени было всплытие расширяющегося очага пламени вверх. Однако полученные данные не подтверждают наличия найденного в [1] промотирования пределов для пропана добавками водо-

рода. Согласно [1] запределные богатые смеси пропан — воздух при добавлении в них 2 ÷ 7 % H_2 становятся способными поддерживать распространение пламени. Это возможно только в том случае, если линейный участок при малых добавках водорода отсутствует. Такое изменение в зависимости предела от добавки пропана указывало бы на то, что при расширении области распространения пламени со стороны богатых смесей, т. е. при удалении пределов от стехиометрических составов, кроме ингибирования проявляется некоторый процесс в распространении пламени, который действует в противоположном направлении по сравнению с ингибированием. В результате при больших добавках пропана эффект ингибирования мог бы полностью компенсироваться эффектом от этого процесса. Увеличение сверхадиабатичности пламени по мере удаления от стехиометрических составов могло бы привести к расширению предела.

В отличие от данных [1], из полученных в настоящей работе экспериментальных данных и представленных на рис. 10 следует, что запределные пропановоздушные смеси при добавлении 2 ÷ 7 % водорода не поддерживают распространение пламени. Видно, что если в смесь с концентрацией пропана больше 10 % добавить 2 ÷ 7 % водорода, то такая смесь будет находиться вне области взрывоопасности. Отсюда следует, что вывод о промотировании водородом окисления своего ингибитора-пропана, сделанный в [1] на основании данных о расширении концентрационной области распространения пламени при добавлении водорода, не подтверждается.

На рис. 11 приведен рассчитанный профиль температуры во фронте пламени околопределной смеси 9 % C_3H_8 + 4,5 % H_2 + воздух. Максимальное значение температуры равно 1528 К, в то время как равновесное значение 1317 К. Приближение к равновесному значению происходит сверху и не завершается на расстояниях 15 ÷ 20 см. Зона основной реакции существенно уже (порядка 1 см). После достижения максимальной температуры продуктов идет накопление водорода и CO_2 с параллельным уменьшением концентрации воды и метана (рис. 12). Процесс приближения к равновесию очень медленный. Из рис. 12 видно, что концентрация исходного пропана падает до нулевого значения в зоне с максимальной температурой и в продуктах горения он отсутству-

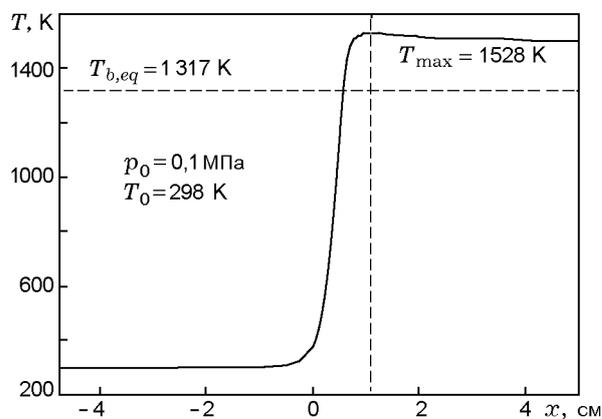


Рис. 11. Профиль температуры во фронте пламени смеси 9 % C_3H_8 + 4,5 % H_2 + воздух

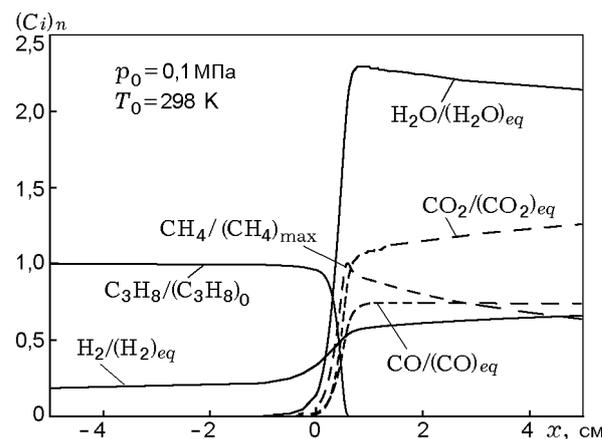


Рис. 12. Профили относительных концентраций $C_3H_8/(C_3H_8)_0$, $H_2/(H_2)_{eq}$, $CO/(CO)_{eq}$, $CO_2/(CO_2)_{eq}$, $H_2O/(H_2O)_{eq}$ и $CH_4/(CH_4)_{max}$ во фронте пламени смеси 9 % C_3H_8 + 4,5 % H_2 + воздух

ет. В зоне реакции появляются заметные концентрации CH_4 , C_2H_2 и C_2H_4 . В присутствии водорода в смеси пропан — воздух в зоне реакции также образуются сверхравновесные концентрации CO_2 . Далее во фронте концентрация воды уменьшается. Концентрации водорода, CO и CO_2 увеличиваются, хотя CO_2 и превышает равновесное значение.

Степень сверхадиабатичности 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

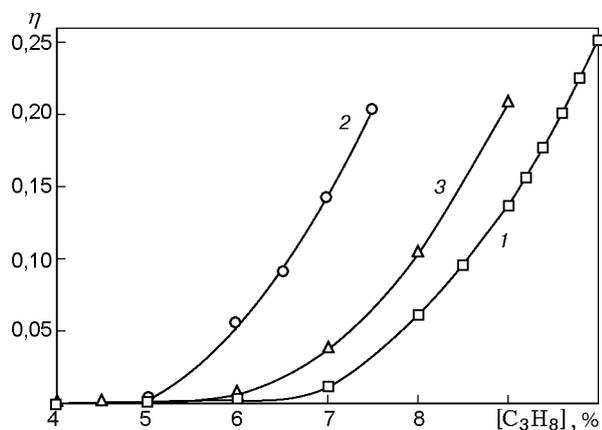


Рис. 13. Зависимость степени сверхadiaбатичности η от концентрации пропана в смесях C_3H_8 + воздух (1), $2H_2 + C_3H_8$ + воздух (2), $H_2 + 2C_3H_8$ + воздух (3) ($T_0 = 298$ К, $p_0 = 0,1$ МПа)

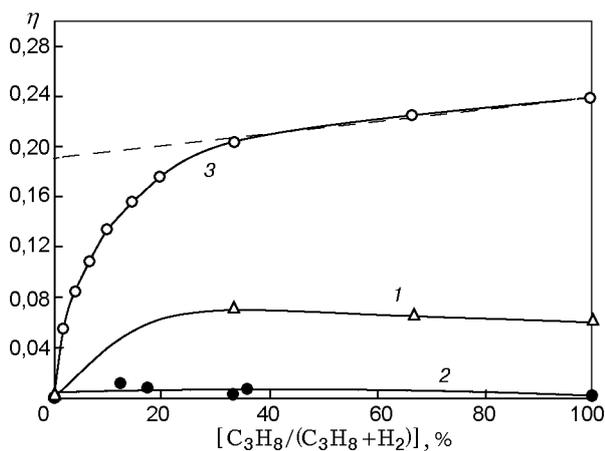


Рис. 14. Зависимость степени сверхadiaбатичности η от доли пропана в смеси пропан — водород: 1 — вдоль прямолинейного участка кривой 1, рис. 10, 2 — вдоль прямолинейного участка кривой 2, рис. 10, 3 — вдоль прямолинейного участка кривой 3, рис. 10; $T_0 = 298$ К, $p_0 = 0,1$ МПа

смеси. Зависимость η от концентрации пропана представлена на рис. 13. На этом рисунке приведены также данные для смесей пропан — водород — воздух. Отношение концентраций водорода и пропана постоянно и равно 2:1 или 1:2. Видно, что при добавлении водорода в смесь пропан — воздух степень сверхadiaбатичности увеличивается и начинает проявляться при более низких концентрациях пропана. На рис. 14 показана зависимость степени сверхadiaбатичности от соотношения между концентрациями пропана и водорода вдоль линий, проходя-

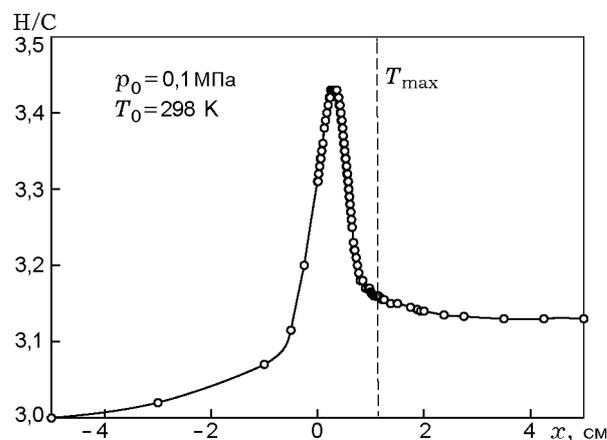


Рис. 15. Зависимость отношения общего числа атомов Н к общему числу атомов С от координаты во фронте пламени смеси 4,5 % H_2 + 9 % C_3H_8 + воздух

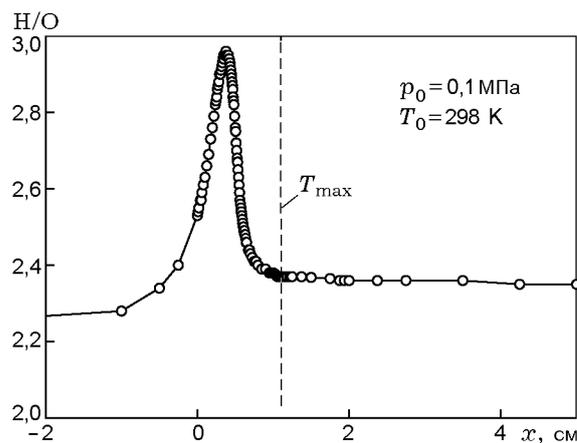


Рис. 16. Зависимость отношения общего числа атомов Н к общему числу атомов О от координаты во фронте пламени смеси 4,5 % H_2 + 9 % C_3H_8 + воздух

щих по линейным участкам предельных кривых (см. рис. 10). Видно, что эти зависимости можно описать экспоненциальной зависимостью с линейным участком.

Можно ожидать, что при добавлении водорода в смесь пропана с воздухом вклад диффузионных процессов в реализацию сверхadiaбатичности во фронте пламени изменится. Это связано с тем, что образующийся во фронте водород будет диффундировать в зону подогрева в меньшей степени. Результат диффузионного расслоения можно проследить по изменению соотношений между общим количеством

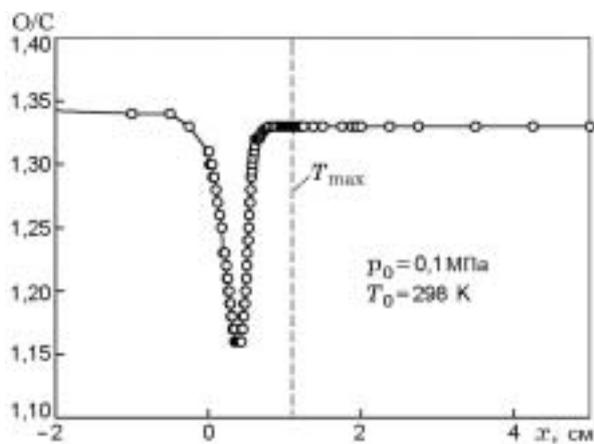


Рис. 17. Зависимость отношения общего числа атомов О к общему числу атомов С от координаты во фронте пламени смеси 4,5 % H_2 + 9 % C_3H_8 + воздух

атомов водорода, углерода и кислорода (H/C , H/O , O/C) по координате фронта. На рис. 15–17 приведены данные для смеси 4,5 % H_2 + 9 % C_3H_8 + воздух при нормальных условиях. Видно, что отношение H/C , равное 3 для исходной смеси, достигает в максимуме значения 3,43. В продуктах вблизи основной зоны реакции это отношение больше 3 и не достигает своего первоначального значения на расстоянии до 20 см по фронту. Снижение происходит медленно. Увеличение значения отношения H/C в зоне реакции указывает на то, что из зоны продуктов в зону подогрева диффундирует молекулярный водород. На это же указывает и изменение отношения H/O . Отношение числа атомов О к числу атомов С уменьшается в зоне реакции. Это говорит о том, что молекулярный кислород диффундирует из зоны свежей смеси в зону реакции.

Диффузионные процессы в пламени пропан — водород — воздух приводят к непостоянству полной энтальпии газовой смеси в волне горения. На рис. 18 показано изменение полной энтальпии газовой смеси по координате во фронте пламени. Видно, что полная энтальпия в зоне реакции достигает максимального значения, имеет достаточно острый пик и в точке с максимальной температурой пламени не достигает своего первоначального значения. Приближение к начальному значению происходит на больших расстояниях от основной зоны реакции. Характер изменения энтальпии во фронте пламени в этих смесях аналогичен

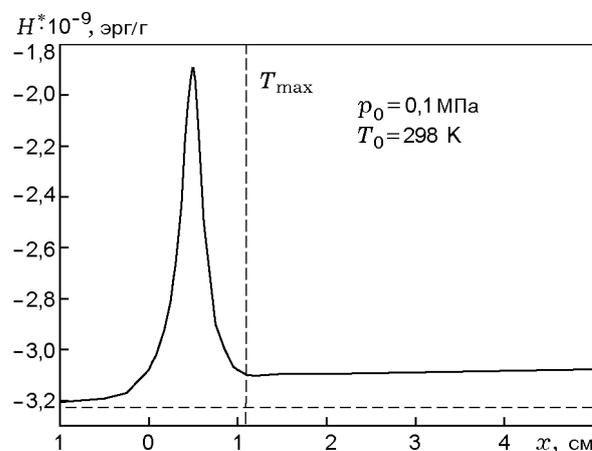


Рис. 18. Зависимость полной энтальпии газовой смеси от координаты во фронте пламени смеси 4,5 % H_2 + 9 % C_3H_8 + воздух

характеру ее изменения для смесей пропан — воздух и водород — воздух.

Таким образом, в смесях водород — пропан — воздух на богатых пределах распространения пламени действуют по крайней мере два фактора. Первый — пропан ингибирует окисление водорода, второй — добавки пропана приводят к сверхадиабатичности, которой нет в смесях водород — воздух. Первый приводит к сужению области распространения, второй — к расширению. Сужение области распространения пламени за счет ингибирования частично компенсируется ее расширением за счет сверхадиабатичности. Экспериментальная зависимость предела $\pi(D)$ в смесях H_2 — C_3H_8 — воздух состоит из двух частей: нелинейной и линейной. В соответствии с [3] эту зависимость можно описать суммой двух функций — линейной и экспоненциальной:

$$\pi(D) = \pi_0[1 + \alpha D - \Delta(1 - \exp(-D/D_0))].$$

Здесь Δ — глубина ингибирования, D_0 — количество добавки D , характеризующее то ее количество, которое требуется для полного химического ингибирования данным ингибитором, α — теплофизический параметр. В настоящей работе для пределов, полученных в сосуде объемом 10 л $D_0 = 0,3$ %, в [2] $D_0 = 1 \div 1,5$ %. В этом нет противоречия. Такое несовпадение связано с тем, что при определении пределов в [2] с наличием теплопотерь из фронта предельная кривая расположена ближе к стехиометрическим составам. В соответствии с данны-

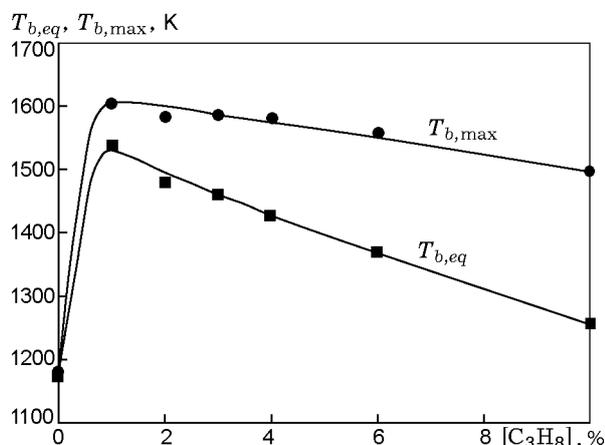


Рис. 19. Зависимость равновесной и максимальной температур пламени на пределе его распространения (смеси пропан — водород — воздух, рис. 10, кривая 3) от концентрации пропана

ми численного моделирования степень сверхадиабатичности при приближении к стехиометрическим составам уменьшается. При этом меньше и компенсация сужения области распространения пламени при ингибировании за счет сверхадиабатических температур. Соответственно, ингибирующий эффект может оказаться более выраженным, а значение D_0 больше. Из рис. 10 видно, что по мере приближения предельной кривой к стехиометрическим смесям значение D_0 увеличивается. Для узкой трубки ($d = 5,1$ мм) компенсирующий эффект сверхадиабатичности вообще отсутствует. Можно сказать, что в этом случае ингибирование проявляется в чистом виде. Видно также, что и глубина ингибирования Δ зависит от уровня теплопотерь из зоны пламени: для кривой 3 $\Delta = 0,18$, для кривой 1 $\Delta = 0,27$, для кривой 2 $\Delta = 0,34$.

На рис. 19 приведены зависимости равновесной и максимальной температур пламени в смесях пропан — водород — воздух от концентрации пропана на богатом пределе распространения (рис. 10, кривая 3). В смесях водород — воздух температура пламени на пределе его распространения ниже 1200 К. При добавлении малых количеств пропана эта температура достигает значения 1550 К за счет ингибирования окисления водорода добавками пропана. За счет сверхадиабатичности она выше и равна 1600 К. Практически во всем диапазоне изменения концентрации добавки пропана

равновесная и максимальные температуры линейно зависят от концентрации пропана. В отличие от бедных смесей [4] на богатом пределе температура пламени не является константой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ данных численного исследования пламен в богатых смесях водород — пропан — воздух показывает, что в них достигаются температуры, превышающие равновесные значения. Превышение температуры пламени над равновесным значением, которое может достигать 250 К, приводит к значительному увеличению скорости реакции в пламени и, соответственно, скорости его распространения. Это сказывается на способности смесей поддерживать распространение пламени в более широкой области концентраций пропана. В богатых смесях водород — пропан — воздух форма границы области распространения пламени зависит, по крайней мере, от двух факторов. Первый — это ингибирование, т. е. сужение области распространения пламени, второй — это увеличение сверхадиабатических температур в зоне пламени, приводящее к расширению области распространения пламени. Вклад последнего зависит от уровня теплопотерь из зоны пламени, имеющих место при экспериментальном определении предела в разных экспериментальных устройствах. Полученные в настоящей работе и существующие в литературе экспериментальные данные по пределам распространения пламени в богатых смесях водород — пропан — воздух позволяют сделать вывод об отсутствии промотирования окисления пропана добавками водорода, т. е. промотирование окисления ингибитора, о котором говорится в [1], экспериментально не подтверждается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Azatyany V. V., Shebeko Yu. N., Bolidian I. A., and Kopylov S. N. Flammability limits of $H_2-C_3H_8$ air mixtures at elevated pressures // 3rd Intern. Seminar on Fire and Explosion Hazards, 10–14 April 2000, Windermere, Lake District, UK: Book of Abstr. Preston: Univ. of Central Lancashire, 2000. P. 19.
2. Wierzba I., Karim G. A., Cheng H., Hanna M. The flammability of rich mixtures of hydrogen and ethylene in air // J. Inst. Energy. March, 1987. P. 3–7.

3. **Замащиков В. В., Бунев В. А.** Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 4. С. 15–24.
4. **Розловский А. И.** Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980.
5. **Розловский А. И.** Тепловой режим горения богатых углеродсодержащих смесей подкритического состава // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186, № 2. С. 373–376.
6. **Lui F., Guo H., Smallwood G., Gulder O.** Numerical study of the super-adiabatic flame temperature phenomenon in hydrocarbon premix flames // 29th Intern. Symp. on Combustion: Abstr. of Symp. Papers. 2002. P. 12.
7. **Tsatsaronis G.** Prediction of propagation laminar flames in methane, oxygen, nitrogen mixtures // Combust. Flame. 1978. V. 33. P. 217.
8. **Seshadri K., Bai X. S., Pitsch H.** Asymptotic structure of rich methane-air flames // Combust. Flame. 2002. V. 127. P. 2265–2277.
9. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., and Miller J. A.** PREMIX. Sandia National Laboratories Report № SAND85-8240.
10. **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 № SAND89-8009B.
11. **Konnov A. A.** Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5 <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>
12. **Okajima S., Inuma K., Yamaguchi S., Kumagai S.** Measurement of slow burning velocities and their pressure dependence using a zero-gravity method // 20th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1984. P. 1951–1956.
13. **Кривулин В. Н., Кудрявцев Е. А., Баратов А. Н. и др.** Изучение пределов воспламенения в больших объемах. II. Смесей пропана с воздухом // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 6. С. 11–15.
14. **Singer J. M., Grumer J.** Carbon formation in very rich hydrocarbon-air flames. I. Studies of chemical content, temperature, ionization and particulate matter // 7th Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Inst. London, Butterworths Scientific Publications, 1959. P. 559–569.
15. **Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их тушения** // Под ред. А. Н. Баратова и А. Я. Корольченко. М.: Химия, 1990.

*Поступила в редакцию 3/III 2003 г.,
в окончательном варианте — 10/III 2004 г.*