

## МЕТОД МЕЧЕНЫХ АТОМОВ В ЧИСЛЕННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

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

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

Методом меченых атомов проведено численное исследование плоского ламинарного пламени богатых смесей водород — метан — воздух. Показано, что в околопредельной смеси водород имеет некоторое преимущество при окислении кислородом. С приближением к стехиометрическим составам это преимущество уменьшается и затем исчезает. Показано, что меченые добавки  $\text{H}_2\text{O}^*$  и  $\text{CO}_2^*$  участвуют в реакциях и метки из этих молекул уходят на другие продукты. Малые добавки  $\text{CH}_4^*$  в смеси полностью реагируют с образованием  $\text{HH}^*\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}^*$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HH}^*$ ,  $\text{H}_2^*$ . Приведены количественные данные по распределению меченых атомов в продуктах. Исследовано взаимодействие схем окисления водорода и метана. Показано, что при наличии ограничений на взаимодействие этих схем нормальная скорость пламени увеличивается в  $5 \div 7$  раз.

Ключевые слова: метод меченых атомов, численное моделирование, ламинарное пламя, ингибирование, селективность окисления, инертные добавки, сверхадиабатические температуры пламени.

Метод меченых атомов [1] оказался достаточно эффективным для изучения механизма химических реакций. Разработанный в прошлом веке М. Б. Нейманом с сотрудниками кинетический метод меченых атомов позволил установить последовательность превращений одних веществ в другие. Сущность этого метода состоит в том, что, добавляя в реагирующую систему в начальный или какой-либо другой момент времени то или иное вещество, меченное соответствующим изотопом, можно решить вопрос о том, какова действительная последовательность химического превращения веществ в данной реакции и какова скорость превращения исследуемых веществ в различные моменты времени по ходу реакции. Методом меченых атомов изучались многие химические процессы: холоднотемпературное окисление бутана, механизм термического окисления метана, реакции окисления пропана, *n*-пентана, *n*-бутана, фотохимическое разложение гидроксида фенилртути  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$  в метиловом и этиловом спиртах, меченных дейтерием в гидроксильной группе, изотопные обмены и т. д. [1].

Численное моделирование процессов горения, распространения пламени, самовоспламенения и т. д. также позволяет использовать метод меченых атомов. Возможности метода меченых атомов в численном моделировании мо-

гут оказаться такими же продуктивными. Метод позволяет использовать метку не только в виде изотопа, но и меченый атом с теми же физическими и химическими характеристиками, что и немеченый атом. Простой вариант метода меченых атомов в численном моделировании использовался, например, в работе [2], в которой исследовалась роль добавки  $\text{CO}_2$  в пламя метана и было показано, что добавка  $\text{CO}_2$  участвует в реакциях и ее роль не сводится к роли инертного разбавителя. Рассматривались два варианта: а) добавлялась молекула  $\text{CO}_2$  и она участвовала в соответствующих реакциях; б) добавленная молекула  $\text{CO}_2$  была обозначена как  $\text{FCO}_2$  и она не участвовала в реакциях. Однако в этом простом варианте нельзя узнать судьбу самой молекулы  $\text{CO}_2$ : каким образом, с какой скоростью и в какие частицы перешли атомы из  $\text{CO}_2$ .

Цель настоящей работы — численное исследование методом меченых атомов вопросов, связанных с распространением плоского ламинарного пламени в богатых смесях водород — метан — воздух: возможность селективного окисления водорода в многокомпонентных системах, вклад каждого компонента в превышение максимальной температуры пламени этих смесей над равновесной, участие в реакциях добавок  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CO}_2$ , взаимодействие схем окисления водорода и метана, степень превращения

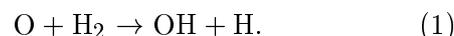
малых добавок метана в пламени богатых смесей водорода с воздухом.

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

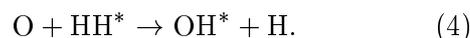
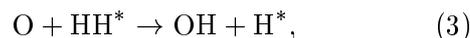
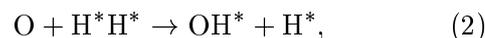
Численное моделирование распространения пламени по смесям водород — метан — воздух проводилось с использованием пакета программ [3, 4] и кинетической схемы GRI Mech-3 [5], состоящей из 325 реакций с участием 53 компонентов. Рассматривалось несколько вариантов использования метода меченых атомов в численном моделировании.

Для того чтобы показать возможность преимущественного окисления одного из топлив в процессе распространения пламени по многокомпонентной смеси 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 на атом одного из топлив поместить метку, т. е. применить метод меченых атомов в численном моделировании. В отличие от метода меченых атомов в физико-химическом эксперименте, в данном случае меченый атом может обладать теми же свойствами, что и немеченый. В нашей работе была помечена молекула водорода, т. е. скорость распространения пламени и все профили рассчитывались для смесей  $\text{H}^*\text{H}^*$  —  $\text{CH}_4$  — воздух. В этом случае атомы  $\text{H}^*$  и  $\text{H}$  в физическом и химическом отношении одинаковы. С появлением метки на одном из компонентов исходной смеси возникла необходимость модифицировать схему GRI Mech-3. Из существующих полных схем окисления углеводородов она наиболее простая для исследования процессов горения. Модификация заключалась в том, что были добавлены новые частицы, которые могли появиться в результате метки атомов водорода в исходной молекуле водорода, и добавлены новые реакции с их участием. Новым частицам приписаны свойства, соответствующие немеченым частицам.

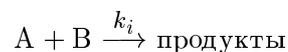
Появление в кинетической схеме молекул с мечеными атомами требует коррекции констант скоростей реакций, так как теперь мы различаем каналы реакций, отличающиеся наличием или отсутствием меченых атомов в реагентах и продуктах. Рассмотрим в качестве примера реакцию атома кислорода с молекулярным водородом:



При наличии в системе меченых молекул водорода  $\text{HH}^*$  и  $\text{H}^*\text{H}^*$  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  $\text{H}_2$  и  $\text{H}^*\text{H}^*$  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  $\text{HH}^*$  по сравнению с  $\text{HH}$  и  $\text{H}^*\text{H}^*$ . Для формализации учета симметрии молекул в выражении для константы скорости в рамках теории переходного состояния используются или отношение чисел симметрии из вращательных статсумм переходного состояния и исходных реагентов [6], или «кратность вырождения пути реакции» [7], или так называемые статистические факторы [8]. Мы будем использовать легко интерпретируемые статистические факторы реакций, применимость которых была обоснована в [8]. Следуя последней работе, для бимолекулярной реакции



запишем выражение для константы скорости в рамках теории переходного состояния:

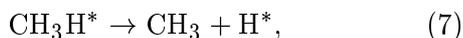
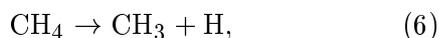
$$k_i = l^\# \frac{kT}{h} \frac{f_\ddagger^0}{f_A^0 f_B^0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{RT}\right), \quad (5)$$

где  $f_\ddagger^0$ ,  $f_A^0$  и  $f_B^0$  — статсуммы переходного состояния и реагентов, рассчитанные без использования чисел симметрии,  $h$  — постоянная Планка,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\varepsilon_0$  — величина активационного барьера [8],  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура. Вся информация о симметрии реагирующей системы при этом содержится в статистическом факторе  $l^\#$ . Этот фактор, следуя [8],

определяется как возможное число переходных состояний, которые могут быть образованы, если тождественные атомы различить, например пронумеровать. В реакции (1) реагент  $\text{H}_2$  содержит два тождественных атома и соответственно есть два различных (если атомы  $\text{H}$  пронумеровать) способа образования переходного состояния ( $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{H}$ ). 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  $\text{H}$  и  $\text{H}^*$  тождественны, то все статсуммы  $f^0$  и значение  $\varepsilon_0$  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

$$w = (k_1[\text{H}_2] + k_2[\text{H}^*\text{H}^*] + k_3[\text{HH}^*] + k_4[\text{HH}^*]) \cdot [\text{O}] = k_1([\text{H}_2] + [\text{H}^*\text{H}^*] + [\text{HH}^*]) \cdot [\text{O}].$$

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  $\text{H}^*$ , 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 [3, 4] 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  $\Delta S_i$  — изменение энтропии в  $i$ -й реакции,  $\Delta H_i$  — 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  $\sigma$  молекулы, что приводит к изменению вращательной статсуммы и, соответственно, энтропии молекулы. Поскольку вращательная статистическая сумма обратно пропорциональна числу симметрии молекулы [6], то для вычисления  $\frac{S_k}{R}$  меченого соединения к коэффициенту  $a_{7k}$  немеченого соединения прибавляется натуральный логарифм отношения чисел симметрии немеченого ( $\sigma$ ) и меченого ( $\sigma^*$ ) соединений  $\ln(\sigma/\sigma^*)$ . Например, для соединения  $\text{HH}^*$  к  $a_{7k}$  добавляется  $\ln 2$ .

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 протестирована сопоставлением с расчетами скорости с использованием исходной

схемы GRI Mech-3. Данные по нормальным скоростям и профилю температуры, полученные расчетами по схеме GRI Mech-3 и модифицированной схеме, хорошо согласуются между собой.

Второй вариант применения метода меченых атомов заключался в том, что накладывался запрет на те реакции, в которых одновременно участвуют меченые и немеченые частицы. В этом случае окисление меченого водорода и немеченого метана происходит практически независимо, за исключением того, что общими компонентами для двух схем окисления являются атом и молекула кислорода и общим является тепло. Химические и физические свойства меченых и соответствующих им немеченых частиц одни и те же, за исключением тех частиц, у которых изменяется число симметрии при появлении в них меченого атома. У таких частиц изменяется энтропия, которая используется в программе для расчета констант обратных реакций с их участием. В тримолекулярных реакциях в качестве третьего компонента М участвуют все соответствующие исходной схеме реакций частицы, меченые и немеченые. Рассматривалась система  $\text{H}_2^* - \text{CH}_4 - \text{воздух}$ . В этом варианте число частиц, участвующих в 231 реакции, равно 38. Блок реакций с участием азота из схемы исключен.

Третий вариант метода меченых атомов заключался в том, что вносились две метки — на исходном молекулярном водороде и на части окислителя. Рассматривалась система  $(\text{H}_2^* + \text{O}_2^*) + (\text{CH}_4 + \text{O}_2) + \text{N}_2$ . Вводился запрет на реакции с одновременным участием меченых и немеченых частиц. Этот вариант соответствует смешению двух реагирующих систем: меченый водород — меченый окислитель и метан — окислитель в произвольном соотношении. Химические и физические свойства меченых и соответствующих им немеченых частиц одни и те же. В этом случае схемы окисления оказывают влияние друг на друга только через тепло, выделяющееся отдельно при окислении водорода и окислении метана. В какой-то мере этот метод является аналогом правила Ле-Шателье [9] для пределов распространения пламени, в соответствии с которым смешение двух предельных смесей в произвольном соотношении приводит к образованию предельной смеси. Это так называемый аддитивный случай. В тримолекулярных реакциях в качестве третьего компонента М участвуют все соот-

ветствующие исходной схеме реакций частицы, меченые и немеченые.

Следующий вариант применения метода заключался в том, что вводилась метка на атоме кислорода в исходной молекуле  $\text{CO}_2$ . Рассматривалась система  $(16 \% \text{H}_2 + 8 \% \text{CH}_4 + \text{воздух}) + 10 \% \text{CO}_2^*$ . В этом варианте  $\text{CO}_2^*$  участвует во всех реакциях в пламени и можно проследить судьбу метки на атоме кислорода. Химические и физические свойства меченых и соответствующих им немеченых частиц одни и те же, за исключением тех частиц, у которых изменяется число симметрии при появлении в них меченого атома. У таких частиц изменяется энтропия, которая используется в программе для расчета констант обратных реакций с их участием. В этом варианте число частиц, участвующих в 575 реакциях, равно 60. В тримолекулярных реакциях в качестве третьего компонента М участвуют все соответствующие исходной схеме реакций частицы, меченые и немеченые. Блок реакций с участием азота из схемы исключен.

Программа для расчета равновесного состояния для каждого варианта трансформирована с учетом особенностей схем окисления каждого варианта.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Судьба добавленного метана в пламени богатой смеси водорода с воздухом представляет определенный интерес. Это связано с тем, что имеется несколько представлений о роли ингибитора в пламени. В работе [10] считается, что действие метана можно разделить на две составляющие, а эффективность действия описать тремя параметрами, поскольку действие ингибитора на процесс распространения пламени является сложным. С одной стороны, при наличии ингибитора в смеси максимальная концентрация активных центров во фронте пламени падает. С другой стороны, реакции с участием ингибитора могут проходить с выделением тепла. И, в-третьих, имеется эффект разбавления смеси, изменяются коэффициент ее теплопроводности, коэффициенты диффузии, теплоемкость. Выделить вклад того или иного компонента воздействия не всегда удается. В [10] предлагается способ оценки воздействия ингибитора на дефлаграционный или детонационный процесс распространения пламени. В соответствии с этим способом в [10] вводится понятие глубины ингиби-

рования. Этот параметр характеризует максимальную способность ингибитора как химического агента, действующего только на концентрацию активных центров. Глубина ингибирования у различных ингибиторов разная. Для пламени водорода с воздухом оказалось, что глубина ингибирования у спиртов метилового, этилового и изопропилового одна и та же. Это означает, что как химические агенты, вмешивающиеся в процесс разветвления активных центров, эти спирты действуют одинаково. Однако как источники дополнительного тепла они различаются. Наиболее активным в этом отношении является изопропиловый спирт. Пропан и изооктан имеют также одинаковую глубину ингибирования, хотя их молекулярные массы существенно отличаются. Этилен, имеющий двойную связь, как химический агент действует на пламя водорода более эффективно, хотя как источник дополнительного тепла он действует на уровне азота, инертного разбавителя [10]. Данные, приведенные в [10], подтверждают вывод, сделанный в [11] относительно роли структуры ингибитора в эффективности ингибитора как химического агента. Теплофизический фактор действия ингибитора (выделение или поглощение тепла, изменение коэффициентов теплопроводности и диффузии, изменение теплоемкости) также зависит от строения молекулы.

Этот вывод несколько отличается от сформулированного в работе [12]. Согласно [12] водород является более реакционноспособным по сравнению с углеводородами. В качестве аргумента приводятся данные по нормальным скоростям. Нормальная скорость распространения пламени в смесях водорода с воздухом на порядок выше, чем у углеводородов, в том числе и у метана. И поскольку скорость распространения пламени пропорциональна корню квадратному из скорости химической реакции [13], то из приведенного соотношения между нормальными скоростями следует, что скорость окисления углеводородов в десятки раз меньше скорости окисления водорода. Логика автора [12] справедлива, если окисление водорода и углеводорода рассматривать отдельно. Однако в сложной смеси, содержащей водород и углеводород, не происходит независимого окисления водорода и углеводорода. В окислении и водорода, и углеводорода активную роль играют активные частицы O, H, OH. И они одни и те же как для водорода, так и для углево-

дорода. Но поскольку энергия связей в молекуле водорода существенно выше, чем у углеводорода, то углеводород уже в низкотемпературной области реагирует с активными частицами более успешно, чем молекулярный водород. В этом отношении можно даже сказать, что в условиях пламени углеводород в сложной смеси более реакционноспособен, чем водород. В результате в условиях фронта пламени окисление водорода и углеводорода происходит одновременно. Вклад в тепловыделение за счет их окисления соответствует соотношению между ними в исходной смеси. Только надо учесть, что углеводород окисляется не до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а до  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  с образованием более мелких углеводородов, типа ацетилена, метана. Второй аргумент [12] заключается в том, что ингибирование детонации богатых водородом смесей добавками пропанобутановой смеси не может быть обусловлено расходом кислорода в реакции с углеводородной добавкой, иначе в этом случае пропилен и изопропиловый спирт проявили бы одинаковую эффективность как ингибиторы. Этот вывод основывается на том, что теплоты сгорания пропилена и изопропилового спирта близки, одинаковы стехиометрические коэффициенты в реакции с кислородом, а также близки богатые пределы распространения пламени. Однако в соответствии с [10] теплофизический фактор изопропилового спирта как третьего компонента в смеси водород — воздух, равный 9.9, выше, чем у пропилена (у пропана, близкого пропилену, он равен 6.6). Это связано с тем, что глубина ингибирования у изопропилового спирта (0.12, как у метилового и этилового спиртов) примерно в два раза меньше, чем у пропилена (у пропана — 0.28). Если бы пропилен и изопропиловый спирт не ингибировали распространение пламени водорода, то их теплофизические факторы по [10] были бы практически одинаковыми, поскольку богатые пределы у этих топлив близки (11 % у пропилена и 12.7 % у изопропилового спирта [14]).

Применение метода меченых атомов в численном моделировании позволило ответить на вопрос о судьбе углеводорода, добавленного в богатые смеси водорода с воздухом. В данной работе моделировалось пламя, распространяющееся по смеси 55 %  $\text{H}_2$  — воздух с добавлением 1 %  $\text{CH}_4^*$ . Известно, что метан действует и как ингибитор, уменьшающий концентрацию радикалов в пламени, и как дополнительное

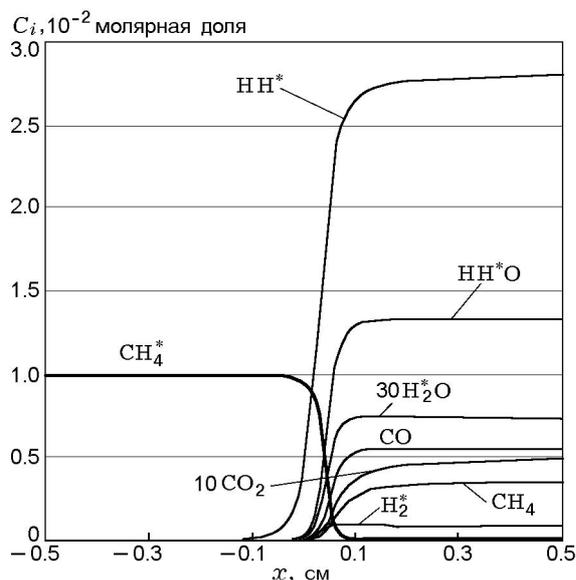


Рис. 1. Профили молярных концентраций компонентов во фронте пламени смеси 55 %  $H_2$  + 1 %  $CH_4$  + воздух

топливо. Численное моделирование показывает (рис. 1), что добавленный метан  $CH_4^*$  полностью исчезает в зоне фронта. Однако в продуктах имеется метан, состоящий из атома углерода из исходного метана и атомов водорода из исходных молекул водорода. Другими словами, метан частично остается в виде  $CH_4$ , но с атомами водорода из исходного водорода. Доля углерода в молекуле  $CH_4$  в продуктах составляет 29 % от исходного. Доля углерода в молекуле  $CH_3H^*$  — 4.2 % от исходного. Доля углерода в более крупной молекуле  $C_2H_4$  — 8.6 %. 51.3 % углерода из исходного метана образует CO и 6.7 % образует  $CO_2$ . Меченый водород в исходном метане распределяется в продуктах сгорания следующим образом. 65.5 % исходного количества  $H^*$  переходит в молекулу  $HH^*$ , 29.9 % — в молекулу воды  $HH^*O$ . Остальное количество меченого атома находится в виде  $H_2^*$  (2.39 %),  $H_2^*O$  (1.1 %),  $CH_3H^*$  (1 %).

Анализ результатов численного моделирования показывает, что исходный кислород в основном (93 %) идет на образование воды  $H_2O$  и  $0.5(HH^*O)$  из исходного водорода  $H_2$ . Остальной кислород (6.84 %) расходуется на образование воды  $0.5(HH^*O)$  из исходного метана, CO и  $CO_2$ . Такое распределение кислорода в продуктах реакции соответствует аддитивному случаю, когда кислород распределяется между  $CH_4$  и  $H_2$  в соответствии с их концен-

трацией в смеси и стехиометрическим соотношением в реакции полного окисления до  $H_2O$  и  $CO_2$ . Метод меченых атомов в численном моделировании позволил показать, что добавленный в относительно малом количестве метан во фронте пламени окисляется на равных с водородом, и показать, в каких продуктах сгорания и в каком количестве находится меченый атом  $H^*$ . Таким образом, роль малой добавки метана не сводится только к понижению концентрации активных центров, как считается в [12], но и приводит к выделению тепла при образовании продукта  $H_2O$ , CO,  $CO_2$ .

Селективность окисления в данной работе анализировалось на примере смеси 21 %  $H^*H^*$  + 10.5 %  $CH_4$  + воздух, содержащей два конкурирующих топлива. Исходная молекула водорода состоит из меченых атомов  $H^*$ . Расчеты подтвердили данные [15–17] о сверхадиабатичности пламен углеводородов с добавками водорода. Максимальная температура в пламени 21 %  $H^*H^*$  + 10.5 %  $CH_4$  + воздух равна 1749 K и превышает равновесное значение 1657.2 K на 91.8 K. Концентрация воды, меченой и немеченой, вблизи точки с максимальной температурой превышает равновесное значение (рис. 2). В то же время концентрация оксидов углерода существенно ниже своего 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 и меньшая в оксидах углерода. После достиже-

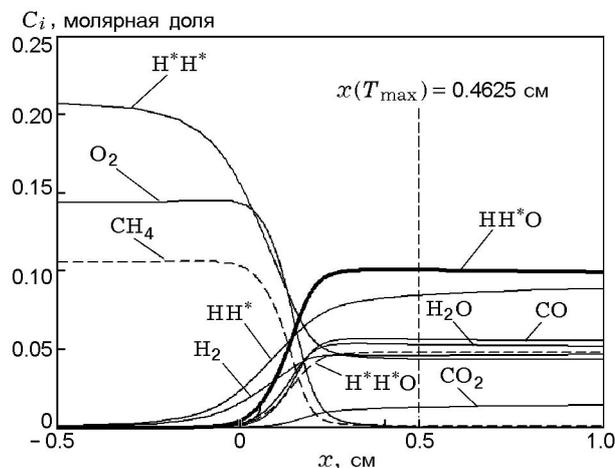
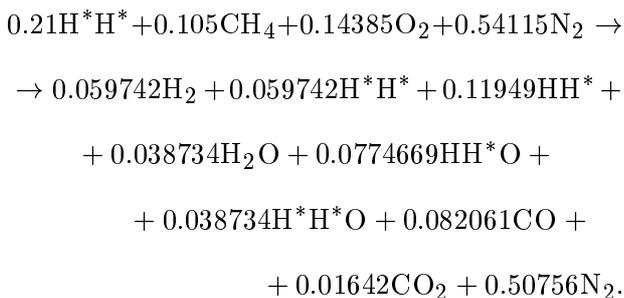


Рис. 2. Профили концентраций компонентов с меткой и без метки в пламени смеси 21 %  $H^*H^*$  + 10.5 %  $CH_4$  + воздух

ния температурой максимального значения она стремится к равновесному значению сверху. С концентрацией компонентов в продуктах происходит то же самое. Концентрация воды падает, водорода ( $\text{H}_2 + \text{H}\text{H}^* + \text{H}^*\text{H}^*$ ) и оксидов углерода растет. Молярная концентрация водорода ( $\text{H}_2 + \text{H}\text{H}^* + \text{H}^*\text{H}^*$ ) в равновесных продуктах (0.238974) выше исходной (0.21).

Преимущественное образование воды в зоне фронта и создает эффект сверхадиабатических температур рассматриваемого пламени. 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  $\text{CO}$  — ( $-221$ ) кДж/моль, одного моля  $\text{CO}_2$  — ( $-393.5$ ) 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.

Рассмотрим пламя околопредельной смеси 21 %  $\text{H}^*\text{H}^* + 10.5$  %  $\text{CH}_4 +$  воздух. Уравнение реакции имеет вид



В правой его части представлены равновесные продукты в молярных долях. Исходный кислород ушел на образование  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В равновесии, когда нет селективного окисления, на образование воды уходит 61.14 % исходного кислорода, остальной кислород идет на образование  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

В пламени в равновесных продуктах должно быть такое же соотношение. На рис. 3 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  $\alpha = (\text{H}^*\text{H}^*\text{O} + 0.5\text{H}\text{H}^*\text{O})/(\text{H}^*\text{H}^*\text{O} + \text{H}\text{H}^*\text{O} + \text{H}_2\text{O})$ . Здесь  $\text{O}_\text{H}$  —

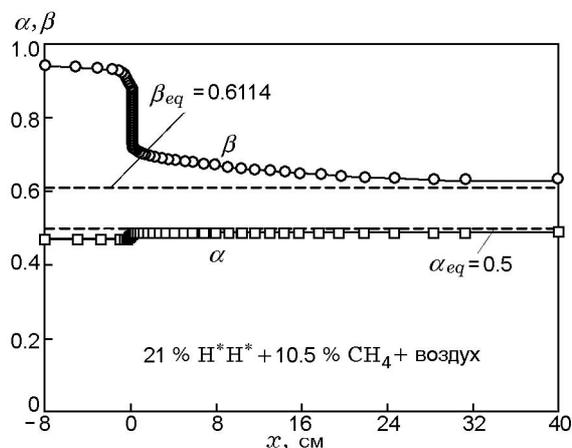


Рис. 3. Зависимости  $\alpha(x)$  и  $\beta(x)$  в пламени смеси 21 %  $\text{H}^*\text{H}^* + 10.5$  %  $\text{CH}_4 +$  воздух

число атомов кислорода, находящихся в воде,  $\text{O}_\text{C}$  — 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 отношению концентраций 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. 3). 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. Для изучаемой смеси вся образующаяся во фронте пламени вода состоит практически из 50 % (см. рис. 3) меченой и 50 % немеченой. Поэтому сверхадиабатичность пламени, связанная с образованием сверхравновесных концентраций воды в продуктах, обусловлена в равной степени образованием воды из исходного молекулярного водо-

рода и воды из метана. При других соотношениях между метаном и водородом в исходной смеси вклады в сверхравновесные концентрации воды и тем самым в эффект сверхадиабатических температур пламени могут быть другими. В пламенах смесей, более близких к стехиометрическим составам, эффект сверхадиабатических температур исчезает. Так, в смеси 16 %  $\text{H}_2^*$  + 8 %  $\text{CH}_4$  + воздух, состав которой ближе к стехиометрии, температура пламени постоянно растет и достигает равновесного значения на бесконечности, т. е. сверхадиабатичность пламени отсутствует. Исходный молекулярный водород не имеет преимущества по

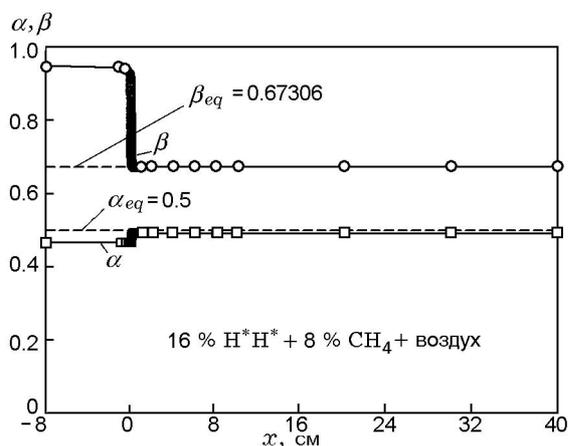


Рис. 4. Зависимости  $\alpha(x)$  и  $\beta(x)$  в пламени смеси 16 %  $\text{H}_2^*$  + 8 %  $\text{CH}_4$  + воздух

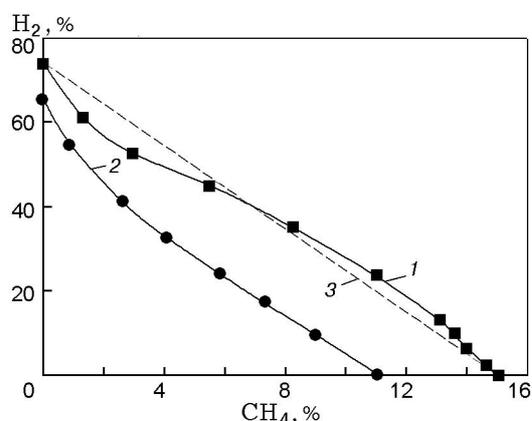


Рис. 5. Зависимость пределов распространения пламени в смесях водород — воздух от добавки метана:

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

сравнению с метаном по отношению к кислороду. 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. 4). На рис. 5 приведены богатые границы области распространения пламени в смесях  $\text{H}_2$  +  $\text{CH}_4$  + воздух, полученные в сферическом сосуде объемом 3 л при центральном поджигании (линия 1) и методом проскока пламени в трубку с внутренним диаметром 5 мм (линия 2). Видно, что характер этих зависимостей различен. Это связано с тем, что вблизи линии 1 имеют место сверхадиабатические температуры пламени, которые способствуют распространению пламени в более широком диапазоне составов смесей. Вблизи линии 2 температуры пламени не превышают адиабатического равновесного значения и граница области имеет линейный участок, которого нет на линии 1.

Метод меченых атомов в численном моделировании позволил получить данные об участии добавленной «инертной» воды в реакциях. Считается, что вода проявляет свойства инертного разбавителя, так же как и  $\text{CO}_2$ . Однако для  $\text{CO}_2$  показано [2], что оксид углерода активно участвует в реакциях в условиях распространения пламени. В итоге суммарный эффект добавки  $\text{CO}_2$  неравнозначен эффекту инертного разбавления. Добавив в смесь воду с мечеными атомами водорода, можно проследить судьбу этой добавки. На рис. 6 приведены профили некоторых молекулярных компонентов в пламени смеси 16 %  $\text{H}_2$  + 8 %  $\text{CH}_4$  + воздух, разбавленной 10 %  $\text{H}_2^*\text{O}$ . Рисунок наглядно показывает, что «инертная» добавка воды практически на 80 % исчезает. Вместо воды с двумя мечеными атомами водорода появляются вода с одним меченым атомом водорода  $\text{HH}^*\text{O}$  (54.7 % от исходных меток в продуктах), водород  $\text{H}_2^*$  (6.7 %), водород  $\text{HH}^*$  (19.08 %). Вода с двумя мечеными атомами водорода остается в количестве 19.4 % от исходной меченой воды. Таким образом, меченые атомы водорода из меченой добавленной воды в основном перемещаются в молекулы воды  $\text{HH}^*\text{O}$  с одной меткой и в молекулы водорода с одной меткой  $\text{HH}^*$ . Доля меченого атома водорода в молекулах с углеродным атомом составляет менее 1 %. Приведенные на рис. 6 данные наглядно показывают, что молекулы воды, добавленные в богатые смеси водорода и метана, актив-

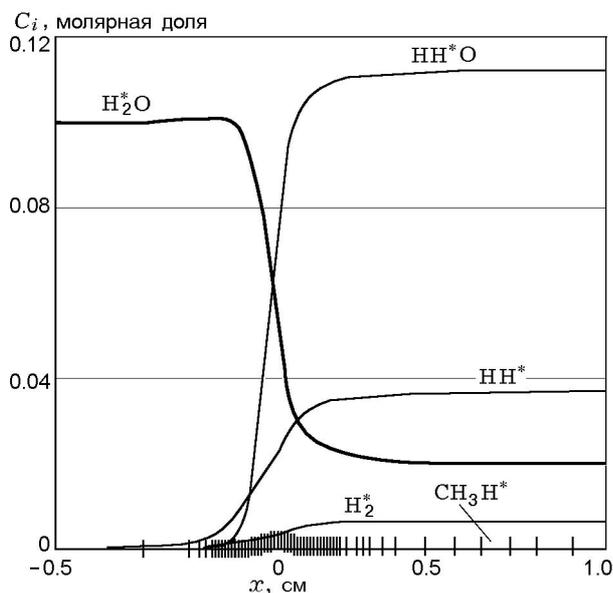


Рис. 6. Профили концентраций компонентов во фронте пламени смеси (16 %  $H_2$  + 8 %  $CH_4$  + воздух) + 10 %  $H_2O$

но участвуют в реакциях, а также показывают, в какие молекулы и в каком количестве произошло перераспределение меченых атомов водорода из молекул воды.

В работе [2] о роли  $CO_2$  в пламени говорится только то, что добавленный  $CO_2$  участвует в реакциях, поскольку рассматривались два варианта:  $CO_2$  не участвует в реакциях,  $CO_2$  участвует в реакциях. Численные результаты для нормальных скоростей распространения пламени для этих двух вариантов оказались разными, т. е. добавление  $CO_2$  не приводит только к теплофизическому эффекту, связанному с изменением теплоемкости и теплопроводности системы.  $CO_2$  активно участвует в реакциях в пламени. В нашей работе наличие метки на молекуле  $CO_2^*$  позволило показать, куда эта метка ушла в результате участия молекулы в реакциях в рассматриваемом пламени и в каком количестве. В продуктах этого пламени меченый атом кислорода распределился следующим образом (рис. 7): 14.5 % меток остались на исходной молекуле  $CO_2^*$ , 17.56 % меток перешло на молекулу  $CO^*$ , 20.78 % — на молекулу  $COO^*$ , 47.14 % — на молекулу  $H_2O^*$ .

Интересно проследить степень взаимодействия двух схем окисления — водорода и метана. Этот интерес связан непосредственно с вопросом о механизме ингибирования распространения пламени. Метод меченых ато-

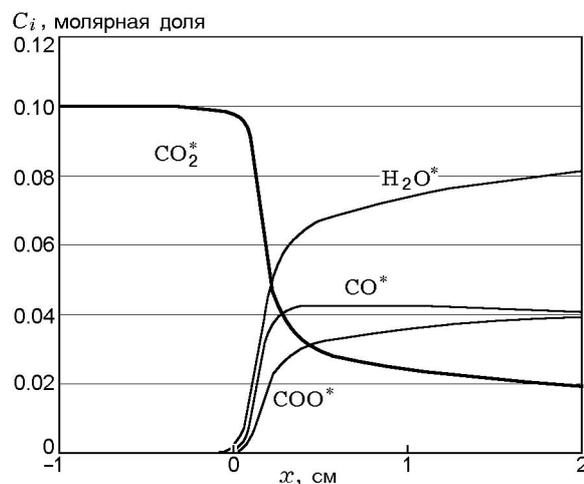


Рис. 7. Профили концентраций компонентов во фронте пламени смеси (16 %  $H_2$  + 8 %  $CH_4$  + воздух) + 10 %  $CO_2^*$

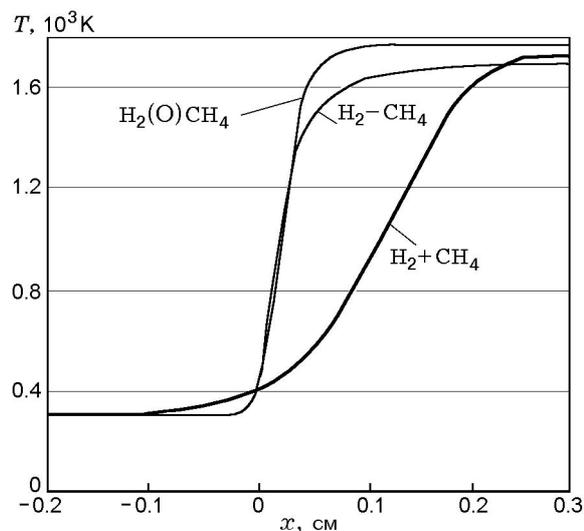


Рис. 8. Профили температуры во фронте пламени смеси 21 %  $H_2$  + 10.5 %  $CH_4$  + воздух для трех вариантов взаимодействия схем окисления водорода и метана

мов в численном моделировании позволяет исключить частично или полностью взаимодействие двух схем, кроме теплового взаимодействия. На рис. 8 представлены профили температуры для трех вариантов взаимодействия двух схем окисления исходной смеси 21 %  $H_2$  + 10.5 %  $CH_4$  + воздух. При полном взаимодействии нормальная скорость распространения пламени равна 10 см/с. Температурный профиль растянут. Максимальная температура во

фронте пламени равна 1749 К. Если наложить запрет на реакции между мечеными частицами и немечеными и оставить общими для двух схем окисления атомарный и молекулярный кислород, то скорость пламени возрастет до 54.4 см/с. Температурный профиль становится более крутым, максимум температуры на 15 К выше — 1764 К. При полном запрете взаимодействия двух схем окисления (кроме теплового) максимальный градиент температуры во фронте пламени еще выше, нормальная скорость достигает значения 62.7 см/с. Несмотря на то, что наложение того или иного запрета приводит к понижению концентраций некоторых компонентов в изолированных системах и к понижению скоростей соответствующих реакций в них, нормальная скорость распространения пламени растет. В какой-то степени приведенные данные показывают масштаб воздействия метана на процесс распространения пламени в смесях водорода с воздухом. Ясно, что добавленный метан, реагирующий по сравнению с молекулярным водородом преимущественно с активными частицами, сильно понижает концентрацию радикалов. В этом и состоит роль углеводорода как ингибитора. Достаточно «изолировать» схемы окисления метана и водорода, и реакционноспособность водорода в присутствии метана резко возрастает. Это как раз и говорит о том, что реакционноспособность углеводородов в присутствии водорода в неизоллированных схемах окисления выше реакционноспособности водорода.

Таким образом, метод меченых атомов в численном моделировании представляет большие возможности для исследования процессов горения. Его применение позволяет ответить на многие вопросы, связанные с особенностями распространения пламени в сложных многокомпонентных смесях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Кондратьев В. Н.** Кинетика химических газовых реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. **Liu F., Guo H., Smallwood G. J.** The chemical effect of CO<sub>2</sub> replacement of N<sub>2</sub> in air on the burning velocity of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> premixed flames // *Combust. Flame*. 2003. V. 133. P. 495–497.
3. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.** PREMIX. Sandia National Laboratories Report No. SAND85-8240.
4. **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.
5. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., et al.** GRI Mech 3.0 (1999). [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
6. **Никитин Е. Е.** Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970.
7. **Schlag E. W.** Symmetry numbers and reaction rates // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 38, N 10. P. 2480–2482.
8. **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.
9. **Розловский А. И.** Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980.
10. **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.
11. **Азатян В. В., Калачев В. И., Масалова В. В.** Зависимости кинетических характеристик горения водорода от природы функциональных групп в молекулах ингибиторов // *Журн. физ. химии*. 2003. Т. 77, № 8. С. 1432–1438.
12. **Рубцов Н. М.** Влияние химически активных добавок на скорость детонационной волны и предел детонации в богатых смесях // *Теор. основы хим. технологии*. 2005. Т. 39, № 3. С. 295–302.
13. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплотеплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
14. **Пожаровзрывобезопасность** веществ и материалов и средства их тушения: Справочник / Ред. А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко. М.: Химия, 1990.
15. **Liu 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.
16. **Замащиков В. В., Намятов И. Г., Бунев В. А.** Особенности механизма распространения пламени в богатых смесях водород — пропан — воздух // *Физика горения и взрыва*. 2004. Т. 40, № 5. С. 30–41.
17. **Liu F., Gulder O.** Effects of H<sub>2</sub> and H preferential diffusion and unity Lewis number on superadiabatic flame temperature in rich premixed methane flames // *Combust. Flame*. 2005. V. 143. P. 264–281.

Поступила в редакцию 21/XII 2005 г.,  
в окончательном варианте — 29/III 2007 г.