

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗОНЕ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ БОГАТОЙ ПРОПАНОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

В. А. Бунев, В. С. Бабкин

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

Рассматривается механизм химических превращений в низкотемпературной зоне богатого пропановоздушного пламени. Показано, что при температурах 300 ÷ 700 К протекают интенсивные химические реакции с образованием конечных продуктов и уже при температуре 685 К концентрация воды достигает промежуточного равновесного значения. Определяющую роль в этой зоне фронта играет диффузия атомарного водорода из высокотемпературной зоны, а основными реакциями, приводящими к образованию воды, являются: $H + O_2 + M \Rightarrow HO_2 + M$, $HO_2 + HO_2 \Rightarrow H_2O_2 + O_2$, $H_2O_2 (+M) \Rightarrow 2OH (+M)$, $C_3H_8 + OH \Rightarrow C_3H_7 + H_2O$. Пропан реагирует с активными центрами более эффективно, чем молекулярный водород. Его первичные реакции обусловлены взаимодействием с радикалами OH и HO₂. Получены аргументы, подтверждающие диффузионно-тепловую природу явления сверхадиабатических температур в пламенах богатых пропановоздушных смесей.

Ключевые слова: ламинарное пламя, сверхадиабатическая температура, кинетика химических реакций, диффузия, атомарный водород, пропановоздушные смеси.

Известно [1–5], что в богатом углеводородном пламени максимальная температура во фронте может быть выше адиабатической равновесной. А. И. Розловский [1] высказал гипотезу о природе этого явления. Она заключается в том, что в богатых пламенах углеводородов в качестве продукта образуется молекулярный водород, который «диффундирует из зоны его образования, не содержащей свободного кислорода, в окислительную зону пламени, где, конкурируя с углеродсодержащими компонентами, окисляется быстрее, чем они». Согласно [3, 4] природа сверхадиабатических температур обусловлена особенностями кинетической схемы окисления углеводорода. В [5] эта точка зрения вызвала сомнение, поскольку в этом случае трудно объяснить образование воды на ранних стадиях химического превращения. Возможным аргументом правильности той или иной гипотезы о природе сверхадиабатических температур могли бы быть данные исследования вопроса о том, благодаря каким реакциям образуется вода в низкотемпературной зоне пламени. В гипотезе А. И. Розловского основная роль отводится диффузии молекулярного водорода. Вместе с тем не исключена возможность диффузии атомов водорода и их

участия в образовании воды.

Целью данной работы было исследование вопроса о роли диффузии молекулярного и атомарного водорода в низкотемпературную зону богатого пропановоздушного пламени и их участия в появлении эффекта сверхадиабатических температур пламени.

Скорость свободного распространения плоского пламени по смесям пропан — воздух рассчитывалась с помощью пакета программ [6, 7] и кинетической схемы [8]. В точке с координатой $x = 0.05$ см температура во фронте пламени приравнивалась 400 К. Холодная граница расчетной области находилась в точке с координатой -8 см, горячая граница — в точке с координатой $+40$ см. Точность расчета задавалась величиной, характеризующей разницу между последней и предпоследней итерациями. Во всех расчетах ее значение равнялось 10^{-4} . Все расчеты выполнены при начальных условиях $T_0 = 298$ К, $p_0 = 0.1$ МПа.

Численное моделирование проводилось для богатого пламени 10 % C₃H₈ + воздух, имеющего наибольшее превышение максимальной температуры над равновесным значением [5]. На рис. 1 приведено распределение кислорода в основных кислородсодержащих продуктах реакции (измеряемое величиной $\eta = H_2O / (CO + 2CO_2)$) по температуре в зоне пламени. Видно, что вблизи максимальной

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32357) и по программе Президиума РАН № 26 «Водородная энергетика».

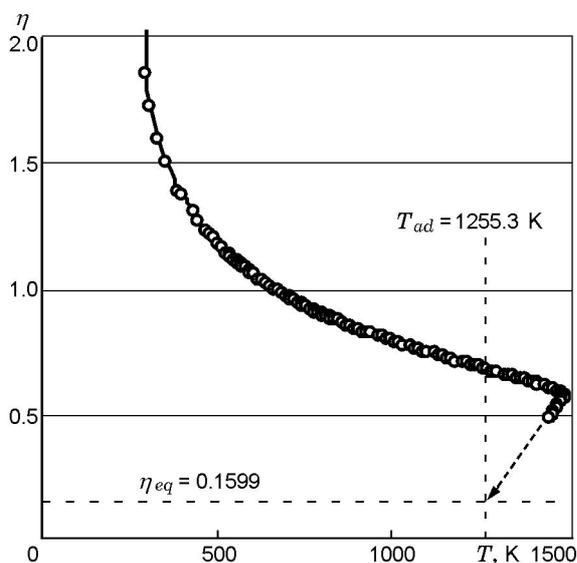


Рис. 1. Распределение величины η по температуре во фронте пламени

температуры кислород находится большей частью в молекулах воды, η в 3.5 раза превышает равновесное значение $\eta = 0.1599$. Поскольку образование воды сопровождается большим тепловыделением, чем образование CO или CO₂, то можно заключить, что формирование эффекта сверхадиабатических температур пламени связано преимущественно с образованием воды.

На рис. 2 приведены профили концентраций основных промежуточных частиц H, O, OH, HO₂, H₂O₂. Видно, что максимальное значение концентрации атомов H существенно меньше максимальных значений концентраций HO₂ и H₂O₂. Максимум концентрации H₂O₂ расположен в точке фронта с температурой около 870 K, максимум HO₂ — около 1200 K, максимумы H и O — около 1400 K. В отличие от богатого водородно-воздушного пламени в данном случае пик H₂O₂ опережает по температуре пик HO₂, а максимальные концентрации OH и O существенно ниже максимальных концентраций H₂O₂, HO₂ и H.

На рис. 3 приведено распределение относительных концентраций некоторых молекулярных участников реакции в зоне пламени. Нормировка для исходных компонентов проводилась по начальным значениям, для продуктов реакции — по максимальным значениям. Видно, что убыль кислорода и накопление воды практически пропорциональны температу-

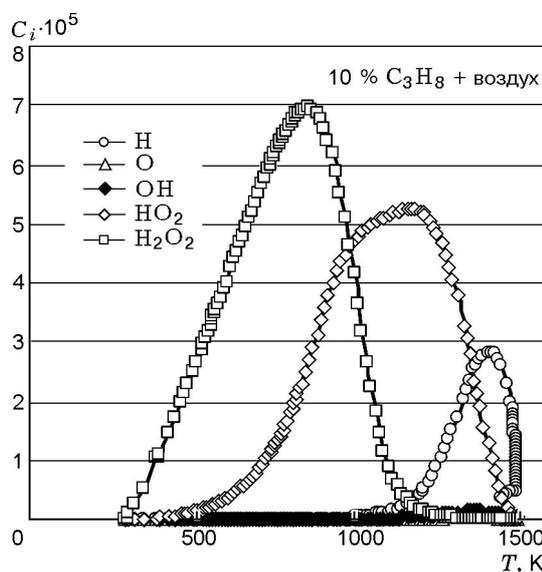
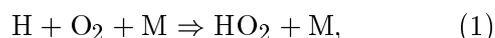


Рис. 2. Профили мольных концентраций O, H, OH, HO₂, H₂O₂

ре. В зоне пламени много молекулярного водорода, особенно на начальной стадии химического превращения, т. е. в низкотемпературной области пламени (300 ÷ 700 K). Обращает на себя внимание большое количество воды, образующейся при низких температурах. Так, при 685 K концентрация воды достигает почти 40 % от максимального сверхравновесного значения, т. е. достигает значения концентрации воды в конечных равновесных продуктах. Образующаяся вода при температурах выше 685 K и дает эффект сверхадиабатических температур. Поэтому важно исследовать каналы образования воды в зоне температур 300 ÷ 685 K (низкотемпературная зона).

Сравнение скоростей элементарных реакций позволяет предложить следующую схему химических превращений в диапазоне температур 300 ÷ 685 K. Из-за низкой молекулярной массы атомы и молекулы водорода эффективно диффундируют в зону подогрева пламени. Здесь протекает реакция «обрыва»



которая успешно конкурирует с реакцией разветвления



Образующиеся радикалы HO₂, взаимодействуя друг с другом, дают перекись водорода H₂O₂ и кислород:

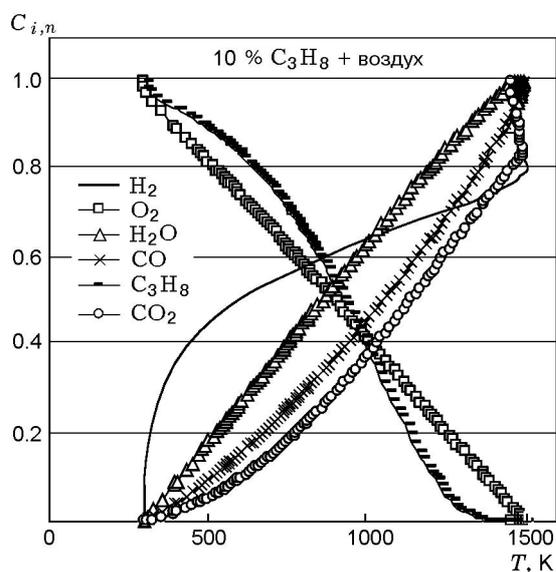


Рис. 3. Профили относительных концентраций H_2 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , C_3H_8



Скорость прямой реакции (3) при температурах до 800 К и при действующих концентрациях участников реакций больше на несколько порядков скоростей следующих реакций (рис. 4):



Здесь и далее под C_3H_7 подразумевается сумма двух изомеров NC_3H_7 и IC_3H_7 . Поэтому накопление перекиси водорода H_2O_2 в низкотемпературной зоне фронта обусловлено в основном реакцией (3) и в меньшей степени реакцией (5). В результате протекания названных реакций пик концентрации H_2O_2 при температуре 870 К опережает пик концентрации HO_2 при температуре 1200 К и пик концентрации атома H при температуре 1400 К (см. рис. 2). В отличие от богатых водородно-воздушных пламен в данном случае пик HO_2 следует за пиком H_2O_2 , а пиковые концентрации OH и O намного меньше пиковых концентраций HO_2 и H_2O_2 .

Быстро накапливающаяся перекись водорода может реагировать с атомарным водородом с образованием H_2O или HO_2 :

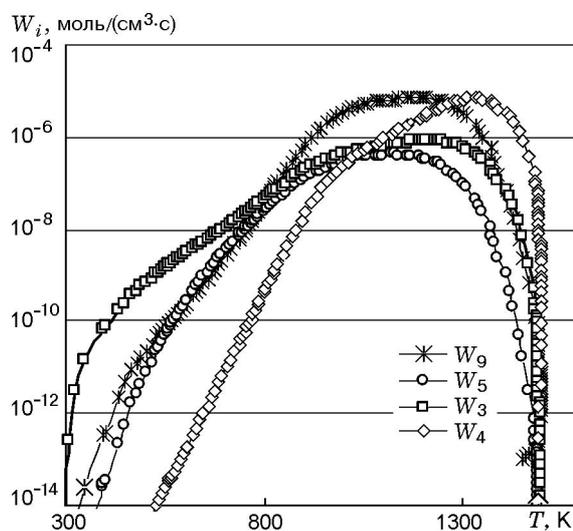
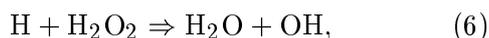
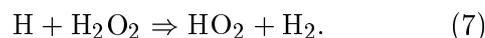


Рис. 4. Зависимости скоростей прямых реакций от температуры во фронте пламени



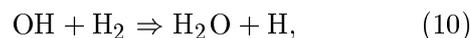
Реакция (6) более существенна по сравнению с реакцией (7). При температурах ниже 700 К отношение скорости реакции (6) к скорости реакции (7) около 7.0. Однако по оценкам скоростей основной реакцией убыли перекиси водорода является реакция ее распада на две частицы OH :



Важным каналом образования воды является также реакция



Реакцией продолжения цепи в низкотемпературной зоне фронта, приводящей к образованию воды:



можно пренебречь как более медленной по сравнению с реакцией (9) (рис. 5). Скорость реакции (10) на порядки меньше скорости реакции (9) для температур ниже 685 К и сравнивается с ней только при температуре 1140 К. Поэтому основным каналом образования воды в низкотемпературной зоне фронта является реакция (9). Этот результат согласуется с данными работы [9], в которой показано, что в бедных смесях пропан — воздух (эквивалентное отношение $0.5 \div 0.9$) доля пропана, реагирующая с OH , составляет почти 46 %, в то время

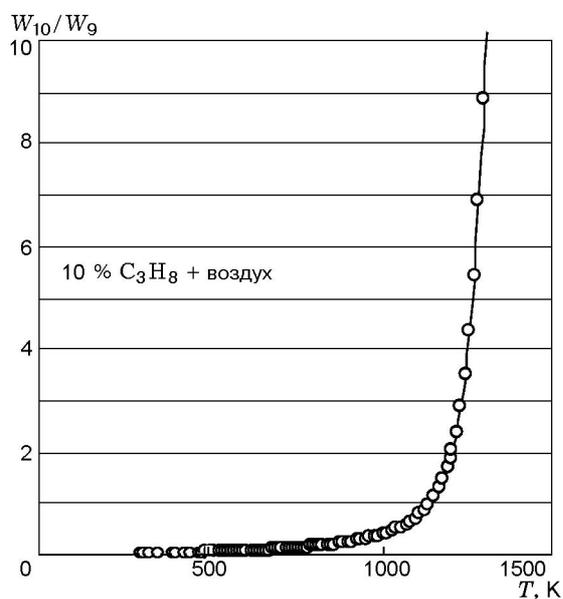


Рис. 5. Зависимость отношения скорости прямой реакции $\text{OH} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ к скорости прямой реакции $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_8 \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_7$ от температуры во фронте пламени

как доля пропана, реагирующая с Н, составляет 32 %. Остальной пропан (22 %) реагирует с атомом О. Во всех этих реакциях образуются NC_3H_7 и IC_3H_7 . Учитывая данные численного моделирования, полученные в настоящей работе, можно сделать вывод о том, что с частицей ОН пропан реагирует в основном в низкотемпературной зоне.

Исходя из гипотезы об определяющей роли диффузионных атомов Н в низкотемпературной зоне пламени и на основании анализа реакций (1)–(10), можно сделать вывод о том, что молекулы H_2O_2 содержат преимущественно «диффузионные» атомы Н, пришедшие из высокотемпературной зоны пламени. Конечный продукт, молекула воды, образовавшаяся в низкотемпературной зоне фронта, таким образом, состоит в основном из одного атома Н, пришедшего из высокотемпературной зоны, и одного атома Н из молекулы пропана, находящейся в низкотемпературной зоне.

Возвращаясь к явлению сверхадиабатических температур, необходимо заметить, что вывод о связи этого явления со сверхравновесным количеством воды и «диффузионным» атомарным водородом делается на основе анализа скоростей элементарных реакций в низкотемпературной зоне пламени. Вместе с тем

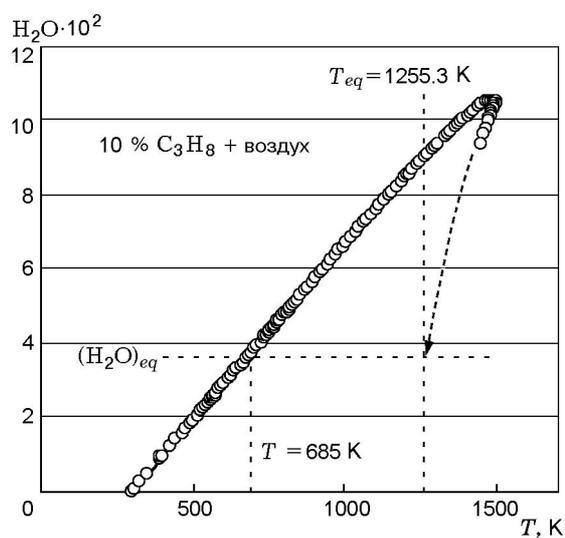
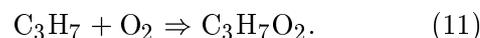


Рис. 6. Профиль мольной концентрации H_2O в пламени

температурная зависимость накопления воды (рис. 6) указывает на ее прогрессивный монотонный характер вплоть до максимальной температуры (около 1500 К) с последующим снижением концентрации воды к равновесному значению при $T_{ad} = 1255.3$ К. Из рис. 6 видно, что промежуточное равновесное значение $(\text{H}_2\text{O})_{eq}$ достигается в низкотемпературной зоне при $T = 685$ К. Основы эффекта сверхадиабатических температур пламени закладываются в низкотемпературной зоне за счет диффузии атомов Н. Именно диффузия атомов Н лежит в основе наблюдаемого эффекта, она приводит к преимущественному образованию воды, а не СО и CO_2 .

Что касается пропана, то кроме основной реакции (9) он заметно реагирует с радикалом HO_2 по реакции (5). Только при температуре около 1000 К скорость реакции пропана с атомарным водородом сравнивается со скоростями реакций (5) и (9). Скорости остальных реакций пропана с O_2 , О, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ при температурах до 685 К пренебрежимо малы.

Образующийся в реакциях радикал C_3H_7 реагирует с кислородом:

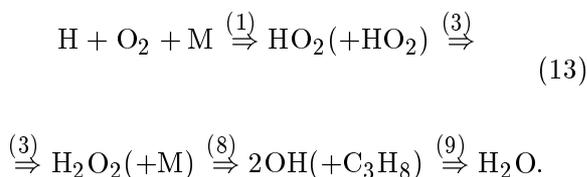


При этом скорость параллельной реакции



относительно мала, и ею можно пренебречь.

В итоге общая схема определяющих реакций в диапазоне температур $300 \div 685$ К имеет вид



Интенсивное протекание реакций при низких температурах, практически при начальной температуре в зоне подогрева, можно объяснить наличием больших диффузионных потоков H_2 и H . Действительно, сопоставляя температуры начала образования основных продуктов H_2O , CO и CO_2 в условиях пламени с температурой самовоспламенения пропановоздушных смесей при атмосферном давлении ($750 \div 900$ К [10]), можно заключить, что причиной столь существенного различия являются диффузионные потоки самых легких продуктов химического превращения в зону подогрева. Численное моделирование самовоспламенения в неизотермическом адиабатическом случае для смеси 10 % C_3H_8 + воздух при начальном давлении 0.1 МПа и температуре 685 К показало, что период индукции равен 254.7 с, что на 4 порядка превышает время превращения исходной смеси в условиях пламени. Заметим, что наличие градиента температуры, что характерно для пламени, увеличивает период индукции и температуру самовоспламенения смеси [11].

Перекись водорода образуется главным образом по реакциям (3) и (5), причем основная из них — (3). Интересно, что исключение реакции (5) при моделировании механизма химического превращения ведет к увеличению, а не снижению максимальной концентрации H_2O_2 . Это обусловлено тем, что реакция (3) сильно снижает уровень концентрации HO_2 в диапазоне до 1000 К и уменьшает, таким образом, скорость реакции (5). При этом максимум HO_2 сдвигается вверх по температуре от 900 до 1200 К.

В отличие от пламени богатой смеси H_2 с воздухом [12], реакция квадратичного разветвления (4) не оказывает существенного влияния на накопление и распад H_2O_2 и на уровень концентрации HO_2 вплоть до температуры 1000 К. Что касается реакции распада перекиси H_2O_2 на два радикала OH , то она

очень сильно (на несколько порядков) снижает уровень концентрации H_2O_2 во всем диапазоне температур. Вместе с тем, как показывает численное моделирование, она слабо влияет на нормальную скорость пламени. Нормальные скорости пламени отличаются примерно на 5 % при учете и неучете этой реакции. Это, видимо, объясняется тем, что в высокотемпературной зоне фронта ($1000 \div 1500$ К) реакция распада перекиси слабо влияет на концентрации активных центров H , O и OH .

Другим важным следствием рассматриваемого механизма низкотемпературной стадии окисления пропана является фактическое неучастие молекулярного водорода в образовании воды на ранних стадиях химического превращения. Это новый элемент в представлениях о роли молекулярного водорода в формировании сверхадиабатических температур в богатых пропановоздушных пламенах. В низкотемпературной области вода образуется из атомов H , пришедших из высокотемпературной зоны, и атомов H из молекулы пропана. Пропан реагирует с активными центрами эффективнее, чем водород. Иными словами, при формировании сверхадиабатических температур более важна диффузия атомарного, а не молекулярного водорода и молекула водорода не является более реакционноспособным компонентом смеси по сравнению с углеводородом. Основные реакции, приводящие к образованию воды в низкотемпературной зоне, приведены в схеме (13).

После представления данной статьи к печати была опубликована работа [13], посвященная исследованию природы сверхадиабатических температур метановых пламен. По нашему мнению, эта работа содержит два важных результата. Во-первых, диффузия атомов H может играть важную роль в появлении сверхадиабатической температуры пламени. Во-вторых, показано, что диффузия молекулярного водорода из области продуктов сгорания в низкотемпературную зону не приводит к появлению сверхадиабатических температур. В данной работе получен аналогичный результат для пламени богатой смеси пропана с воздухом и выяснена причина этого. Не H_2 , а атом H из-за своей высокой реакционной и диффузионной способности является главным диффузионным участником образования сверхравновесной температуры и сверхравновесной концентрации воды.

Возвращаясь к гипотезе А. И. Розловско-

го о роли диффузии активных продуктов горения в формировании сверхadiaбатических температур, заметим, что она содержит две идеи: диффузии активного участника образования сверхравновесной концентрации воды и диффузии молекулярного водорода как конкретного участника этого процесса. Аргументы в [1–5, 13] и в данной работе показывают, что действие диффузии может быть существенным в образовании сверхadiaбатических температур, но активным участником является не H_2 , а атом H . Таким образом, гипотеза А. И. Розловского оказалась правильной только частично, но безусловно полезной. Химические и диффузионные механизмы образования сверхadiaбатических температур следует рассматривать не как альтернативные и взаимоисключающие, а как две грани обсуждаемого явления.

В заключение отметим, что, поскольку максимальный эффект сверхadiaбатических температур проявляется при больших степенях превращения пропана, а заключение о роли диффузии атомарного водорода получено для низкотемпературной зоны, необходим дополнительный анализ механизма физико-химических процессов в высокотемпературной области пламени. Вместе с тем полученные данные в целом подтверждают диффузионно-тепловую природу явления сверхadiaбатических температур в богатых пропановоздушных смесях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розловский А. И. Тепловой режим горения богатых углеродсодержащих смесей подкритического состава // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186, № 2. С. 373–376.
2. Розловский А. И. Основы техники взрыво-безопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980.
3. Lui F., Guo H., Smallwood G., Gulder O. Numerical study of the super-adiabatic flame temperature phenomenon in hydrocarbon premix flames // 29th Symp. (Intern.) on Combustion. Proc. of the Combustion Inst. 2002. P. 1543–1550.
4. Meeks E., Kee R. J., Dandy D. S., Coltrin M. E. Computation simulation of diamond chemical vapor deposition in premixed $C_2H_2/O_2/H_2$ and CH_4/O_2 -strained flames // Combust. Flame. 1993. V. 92. P. 144–160.
5. Замашиков В. В., Намятов И. Г., Бунев В. А., Бабкин В. С. О природе сверхadiaбатических температур в богатых углеводородных пламенах // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 1. С. 38–41.
6. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A. PREMIX. Sandia National Laboratories Report No. SAND85-8240.
7. Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A. CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics. Sandia National Laboratories, SAND 89-8009B.
8. Konnov A. A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5 <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>, 2000.
9. Biet J., Delfau J.-L., Seydi A., Vovelle C.. Experimental and modeling study of lean premixed atmospheric-pressure propane/ O_2/N_2 flames // Combust. Flame. 2005. V. 142. P. 197–209.
10. Zabetakis M. G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors. Bureau of Mines, Bulletin 627. 1965.
11. Бабкин В. С., Бунев В. А., Какуткина Н. А. и др. Проблемы реверс-процесса с газофазной реакцией окисления метана // Горение и плазмохимия. 2003. Т. 1, № 4. С. 357–370.
12. Bunev V. A., Babkin V. S. Effect of propylene additives on rich hydrogen-air flames // Mendeleeev Commun. 2006. N 2. P. 104–105.
13. Liu F., Gulder O. L. Effects of H_2 and H preferential diffusion and unity Lewis number on superadiabatic flame temperatures in rich premixed methane flames // Combust. Flame. 2005. V. 143. P. 264–281.

Поступила в редакцию 21/XII 2005 г.,
в окончательном варианте — 12/IV 2006 г.