

О РОЛИ ДИФфуЗИИ АТОМОВ ВОДОРОДА В ПЛАМЕНИ ВОДОРОДА

В. А. Бунев, В. Н. Панфилов, В. С. Бабкин

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

В рамках численного моделирования распространения плоского ламинарного гомогенного газового пламени показано, что в пламени водорода с воздухом быстрый рост концентрации радикала OH начинается в области низких температур и его профиль имеет два максимума. Первый максимум в низкотемпературной области фронта связан с диффузией атома H , образованием радикала HO_2 и реакцией квадратичного разветвления $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$. Второй максимум в профиле OH обусловлен классическими реакциями высокотемпературного разветвления $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ и $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$.

Ключевые слова: цепная лавина, распространение пламени, диффузия, атомы водорода, квадратичное разветвление.

ВВЕДЕНИЕ

Во фронте плоского ламинарного пламени предварительно перемешанных газов диффузионные процессы (диффузионное расслоение) играют существенную роль. Соотношение между скоростями процессов теплопроводности и диффузии, характеризуемое числом Льюиса (Le), определяет не только скоростные характеристики, но и приводит к ряду особенностей на пределах распространения пламени. Ярким проявлением конкуренции этих процессов служит наличие колпачковой структуры пламени водорода в бедных смесях с воздухом при распространении пламени снизу вверх при $Le < 1$. Такая же структура имеет место и в смесях водорода с бромом при распространении пламени сверху вниз и снизу вверх [1]. За счет диффузионных процессов при $Le < 1$ плоская зона реакции искривляется, появляются локальные области с большой химической энергией. За счет диффузионного расслоения компонентов смеси на поверхности пламени образуются складки, что приводит к ячеистой структуре. В [2] этим процессом объясняют искривление и распад поверхности пламени. В работе [3] предполагается, что в одномерном плоском пламени диффузия молекулярного водорода, образующегося во фронте, в холодную зону пламени метана или пропана приводит к сверхадиабатической температуре за счет преимущественного по сравнению с углеводородом

окисления водорода. Превышение максимального значения температуры пламени над его адиабатическим значением может составлять сотни градусов [4]. Однако в плоском одномерном пламени водорода при наличии диффузионных потоков молекулярного водорода максимальная температура пламени не превышает равновесную адиабатическую температуру [4].

Механизм появления сверхадиабатических температур пламени имеет существенное отличие от механизма концентрации энергии в волне горения по Я. Б. Зельдовичу [5]. Во-первых, Я. Б. Зельдович рассматривает не плоское, а искривленное пламя, когда при условии $D > \alpha$ происходит увеличение температуры пламени на выпуклых участках фронта (здесь D и α — коэффициенты диффузии недостающего компонента и температуропроводности смеси). Можно ожидать, что в пористых средах на бедном пределе водородных и метановых пламен и на богатом пределе для пламени пропана произойдет увеличение нормальной скорости распространения искривленного пламени по сравнению с нормальной скоростью для плоского пламени. Поэтому критическое число Пекле, построенное по величине нормальной скорости для плоского пламени, должно иметь низкое значение. Это предположение нашло подтверждение в работе [6]. В случае пропановоздушной смеси компонентом смеси, обуславливающим эффект, является не топливо (пропан), а окислитель O_2 . Далее, если в механизме Зельдовича тепловой и диффузионный потоки направлены навстречу друг другу, то в работе [3] их направления

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

совпадают. Наконец, в механизме Зельдовича в качестве диффундирующего недостающего компонента, как правило, рассматривается исходное топливо или окислитель. В механизме [3] определяющим компонентом является продукт реакции. Таким образом, мы имеем дело с нетрадиционным механизмом концентрации энергии в волне горения [7]. При этом не исключена возможность одновременной реализации обоих механизмов (механизма концентрации энергии в искривленном пламени и механизма [3]) в реальном пламени с кумулятивным эффектом.

Диффузия атомарного водорода из зоны реакции в сторону низких температур, по-видимому, также может играть важную роль. В [8, 9] отмечается, что в пламени обычно можно пренебречь зарождением цепей, так как велики диффузионные потоки атомов и радикалов из высокотемпературной зоны, где их концентрации достигают больших значений за счет реакций разветвления. Поэтому атом Н будет поступать в низкотемпературную зону пламени в заметных количествах. И в этой зоне будут проходить реакции с его участием. Очевидно, что классический коэффициент разветвления φ , ответственный за цепные разветвленные реакции в условиях водородного пламени, меняется по координате во фронте. При этом коэффициент

$$\varphi = 2K_1(O_2) - K_2(M)(O_2),$$

отрицательный в области низких температур, становится положительным при более высоких температурах. Здесь K_1 — константа скорости реакции разветвления



K_2 — константа скорости реакции обрыва цепей



Изменение φ по координате обусловлено изменениями констант скоростей реакций разветвления и обрыва за счет изменения температуры во фронте и уменьшения концентрации O_2 . В низкотемпературной области фронта коэффициент разветвления отрицателен, и здесь не может быть условий для быстрого роста (лавины) концентрации активных центров. В высокотемпературной области он может быть положительным. Поэтому при высоких температурах возможен лавинообразный

рост концентрации активных атомов и радикалов. Диффузия атомов водорода в низкотемпературную область должна привести к изменению условий развития цепной лавины как в этой области, так и в области высоких температур. Вопрос о влиянии диффузии атомов водорода на условия возникновения цепной лавины в пламени является принципиальным [9–11]. От этого процесса существенно зависит скорость распространения пламени, профили концентраций промежуточных и конечных продуктов, начало тепловыделения и т. д.

Цель работы — численное исследование влияния диффузии атомов водорода на условия развития цепной лавины в плоском одномерном богатом пламени водорода и ее роли в образовании ОН в низкотемпературной зоне фронта.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Скорость свободного распространения плоского пламени по смесям водород — воздух рассчитывалась с использованием пакета программ [12, 13] и кинетической схемы [14] без блока реакций с участием азотсодержащих компонентов. В координате $x = 0.05$ см температура во фронте пламени принималась равной 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 эта величина равна 10^{-4} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получены численные данные о нормальных скоростях распространения пламени, профили концентраций и температуры в пламени богатых смесей водорода с воздухом в диапазоне концентраций водорода $55 \div 75$ %. Начальная температура 298 К, давление 0.1 МПа. На рис. 1 приведены зависимости молярных концентраций атомов и радикалов Н, О, ОН, HO_2 и частицы H_2O_2 от текущей температуры в пламени при начальной концентрации водорода в смеси с воздухом 55 %. Эти профили имеют следующие особенности. Во-первых, максимальное значение концентрации радикала HO_2 , малоактивного (как считается) по сравнению с другими, достигается при более низких температурах, чем для Н, О, ОН. В [15] авторы

объясняют это тем, что HO_2 не может существовать одновременно с H , O и OH . Однако в [15] не обсуждается вопрос о том, каким образом и почему HO_2 вообще появляется в низкотемпературной зоне. Во-вторых, максимальная объемная концентрация H на два порядка больше максимальных концентраций O , OH и HO_2 и может составлять до 6%, что хорошо согласуется с данными [16, 17], в которых было экспериментально показано, что объемная концентрация атомов H в разреженном пламени водорода может достигать $8 \div 20\%$. В-третьих, профиль OH имеет, по крайней мере, два максимума. Наличие нескольких максимумов на профиле OH отмечено и в работах [15, 18], однако никаких комментариев по этому поводу там не приводится. Данные для профиля OH из [15] и [18] позволяют сделать вывод о том, что в пламени стехиометрических водородовоздушных смесей первый максимум существенно ниже второго, а в богатых смесях первый максимум выражен более ярко и находится практически на одном уровне со вторым. Приведенные на рис. 1 профили наглядно показывают тот диапазон температур, при которых начинается быстрый (лавинообразный) рост концентрации атомов и радикалов. На рис. 1 видно, что передний фронт профиля OH достаточно крутой и можно говорить о лавинообразном росте концентрации OH , при

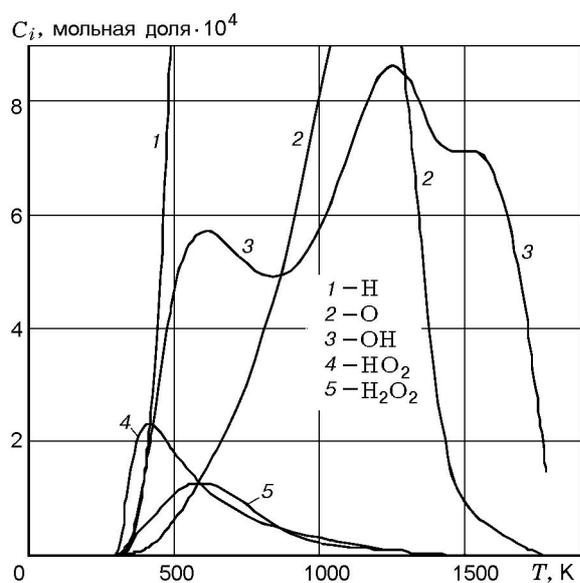


Рис. 1. Зависимость концентраций H , OH , O , HO_2 и H_2O_2 от температуры во фронте пламени смеси 55% H_2 + воздух

котором первый максимум OH достигается при достаточно малом изменении температуры во фронте пламени. Скорость достижения максимальной концентрации активных центров можно характеризовать диапазоном температур во фронте пламени, в котором происходит увеличение их концентрации до первого максимума. Если этот диапазон маленький, то мы имеем дело с большой скоростью достижения максимума концентрации. Для активного центра OH с концентраций водорода в исходной смеси $55 \div 75\%$ он равнялся 155 К и определялся следующим образом. Через точку перегиба переднего фронта профиля OH проводилась касательная до пересечения с прямыми линиями, проходящими параллельно абсциссе через точки $[\text{OH}] = 0$ и $[\text{OH}] = [\text{OH}]_{\text{max},1}$ (первый низкотемпературный максимум концентрации OH). Точки пересечения определяют диапазон температур переднего фронта и его начало. Начало быстрого роста концентрации OH наблюдается при весьма низких температурах, от 342 К для 55% H_2 до 446 К для 75% H_2 .

На рис. 2 и 3 приведены профили концентраций атомов H и O для смесей, содержащих 55, 59, 65, 70 и 75% водорода в смеси с воздухом. Характер профиля для этих атомов существенно отличается от характера профиля OH . Рост концентрации H и O происходит в большом диапазоне температур. Их максимумы находятся вблизи максимальной температуры пламени, и имеется только

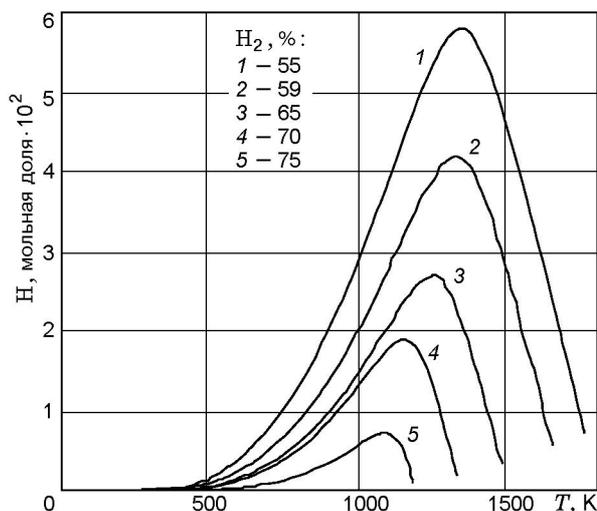


Рис. 2. Зависимость концентрации H от температуры пламени при различных концентрациях водорода в исходной смеси водород — воздух

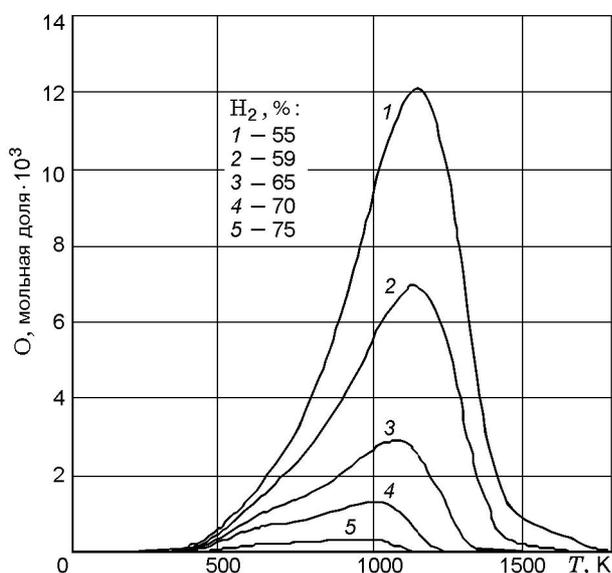


Рис. 3. Зависимость концентрации O от температуры пламени при различных концентрациях водорода в исходной смеси водород — воздух

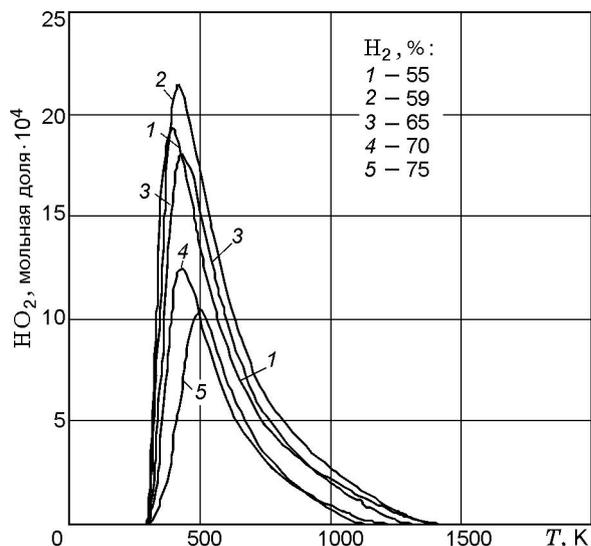


Рис. 4. Зависимость концентрации HO_2 от температуры пламени при различных концентрациях водорода в исходной смеси водород — воздух

один максимум. Поскольку увеличение концентраций H и O происходит в широком диапазоне температур (≈ 1000 K), то их скорость достижения максимума концентраций, определенная как диапазон температур, в котором увеличиваются концентрации H и O , достаточно низкая и существенно ниже значения для OH . Можно утверждать, что скорость лавинообразного роста H и O достаточно низкая (в том смысле, что рост концентраций H и O происходит не в

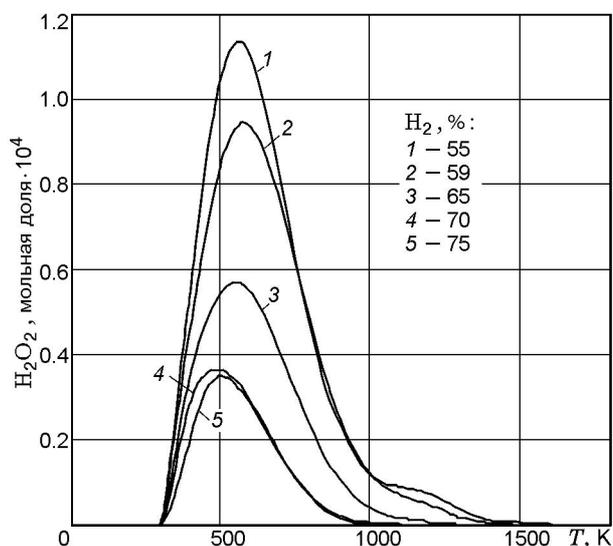


Рис. 5. Зависимость концентрации H_2O_2 от температуры пламени при различных концентрациях водорода в исходной смеси водород — воздух

узком диапазоне температур, а практически во всем диапазоне изменения температуры в пламени).

На рис. 4 и 5 приведены профили концентраций радикала HO_2 и перекиси водорода H_2O_2 для смесей, содержащих 55, 59, 65, 70 и 75 % водорода в смеси с воздухом. Максимумы HO_2 для этих пламен находятся при низких температурах. При увеличении концентрации водорода в исходной смеси от 55 до 75 % температура, соответствующая максимальной концентрации HO_2 , увеличивается от 420 до 504 K, а температура в случае максимальной концентрации H_2O_2 уменьшается от 612 до 520 K. Максимальные концентрации HO_2 и H_2O_2 с увеличением концентрации водорода в исходной смеси уменьшаются. Максимумы для HO_2 расположены при более низких температурах по сравнению с H_2O_2 .

На рис. 6 приведены профили OH для концентраций водорода в исходной смеси с 55, 59, 65, 70 и 75 % водорода. Видно, что при изменении начальной концентрации водорода в смеси в характере профиля OH не происходит принципиальных изменений. Для всех концентраций водорода протяженность переднего фронта по температуре около 155 K, а значение низкотемпературного максимума концентрации OH с ростом концентрации водорода монотонно уменьшается. Поэтому на основа-

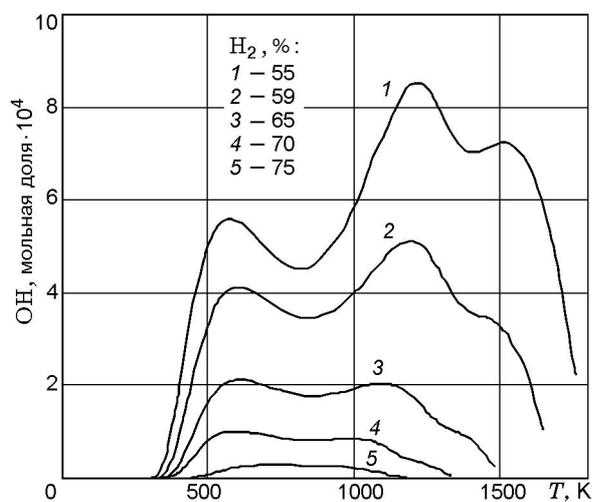


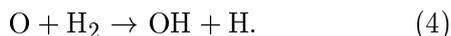
Рис. 6. Зависимость концентрации OH от температуры пламени при различных концентрациях водорода в исходной смеси водород — воздух

нии анализа данных численного моделирования можно говорить о том, что цепная лавина OH характерна для всего диапазона концентраций 55 ÷ 75 % H₂. Если учесть данные [15, 18] по профилю OH, то этот диапазон можно расширить до стехиометрических концентраций.

Радикал OH может образовываться во многих реакциях. Однако не все они дают существенный вклад в его образование. На рис. 7 приведены профили скоростей нескольких прямых реакций в пламени смеси 55 % H₂ + воздух, в которых образуется OH. Из него следует, что в образовании OH существенную роль играют реакция квадратичного разветвления



и реакции разветвления (1) и нижеприведенная



Реакция (3) идет в основном в низкотемпературной зоне фронта, реакции (1) и (4) — в высокотемпературной зоне. Расчеты показывают, что реакции с образованием OH

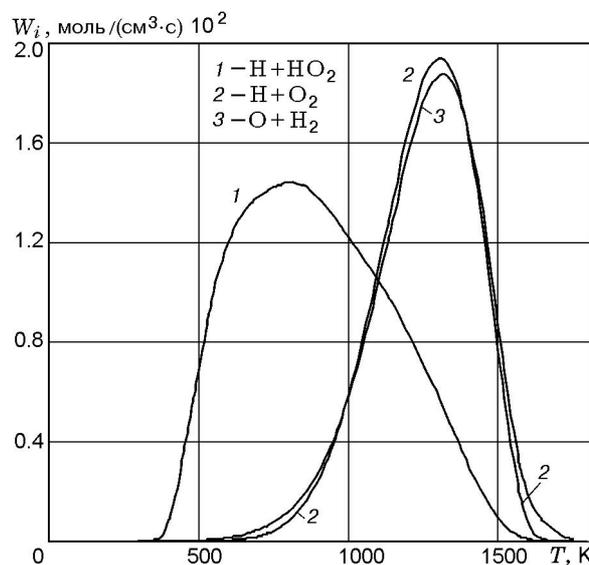
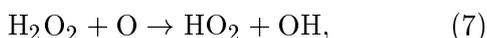
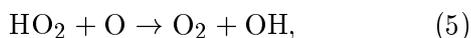


Рис. 7. Профиль скоростей образования OH в различных реакциях в пламени смеси 55 % H₂ + воздух

практически не дают вклада в накопление радикала OH. На рис. 7 скорости этих реакций не приведены, поскольку соответствующие точки находятся практически на оси T во всем диапазоне изменения температуры во фронте пламени. Между расположением максимумов скоростей реакций (3), (1), (4) и расположением максимумов в профиле OH существует достаточно четкая корреляция. Из сопоставления данных рис. 7 и 1 следует, что первый максимум в профиле OH обусловлен реакцией (3). За второй пик в профиле OH отвечают реакции разветвления (1) и (4). В низкотемпературной зоне начинают идти реакции квадратичного разветвления с образованием радикала OH и затем продукта H₂O. По-видимому, благодаря диффузии атомов водорода в низкотемпературную зону и реакции квадратичного разветвления нормальная скорость распространения пламени водорода почти на порядок выше по сравнению с углеводородами.

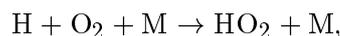
Разветвление цепей в пламени играет существенную роль. Именно поэтому концентрации OH, H и O во фронте пламени водородных смесей достаточно велики. С другой стороны, атом H очень подвижен, его коэффициент диффузии существенно больше, чем у других компонентов, в том числе O, OH, HO₂ и H₂O₂. Поэтому атом водорода диффундирует в низкотемпературную зону пламени. Здесь атом H должен образовать HO₂ или H₂ в зависимо-

сти от соотношения между скоростями соответствующих реакций. В низкотемпературной зоне фронта пламени образуются достаточно большие концентрации HO_2 . У атома Н появляется другая альтернатива. Он реагирует с HO_2 с образованием двух частиц OH . Поток атомов Н в низкотемпературную зону, таким образом, не заканчивается реакцией обрыва цепей с образованием HO_2 . Пришедшие в низкотемпературную зону два атома Н дают две частицы OH (если учесть, что реакция рекомбинации идет с меньшей скоростью по сравнению с реакцией образования HO_2). Уже в низкотемпературной области может образоваться конечный продукт H_2O в реакции с участием OH . На рис. 8 приведен профиль отношения скорости убыли HO_2 в реакции квадратичного разветвления (W_3) к скорости убыли HO_2 в реакции $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (W_9) для трех значений концентрации водорода в исходной смеси. Видно, что равенство этих скоростей при концентрации водорода 55 % наступает при температуре 346 К. При более высоких температурах основную роль играет квадратичное разветвление, при более низких образуется перекись водорода. Именно при этих температурах начинается быстрый рост концентрации OH . При приближении к концентрационному пределу распространения пламени равенство скоростей наступает при более высоких температурах. Другими словами, при начальной температуре во фронте пламени из HO_2 образуется

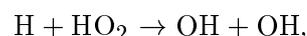
в основном перекись водорода, при более высоких температурах основную роль играет реакция квадратичного разветвления, которая и приводит к быстрому росту концентрации OH . Реакция распада перекиси H_2O_2 на 2OH также вносит свой вклад в образование OH в области низких температур.

В [19] экспериментально и численно исследовалось богатое пламя смеси 75 % водорода с 25 % кислорода, стабилизированное на пористой горелке при давлении 10.6 Торр. Из полученных в этой работе экспериментальных данных следует, что профиль OH имеет два максимума. Авторы этой работы пришли к выводу, что в низкотемпературной зоне фронта образование воды происходит в результате протекания трех реакций:

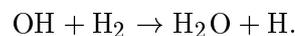
реакции обрыва цепи



реакции квадратичного разветвления



реакции продолжения цепи



Первый экспериментальный максимум концентрации OH достигается в низкотемпературной области. Это согласуется с результатами работы [20], в которой делается вывод о важной роли реакции образования радикала HO_2 в низкотемпературной зоне пламени богатых смесей H_2 — O_2 . Однако численные расчеты в [19] не дали двух максимумов в профиле OH . Возможно, это различие обусловлено реакциями на поверхности, которые не учтены при расчетах в [19]. Данные численного моделирования в настоящей работе показывают, что выводы относительно роли диффузии атомов Н и квадратичного разветвления в низкотемпературной области, сделанные в работах [19, 20], по-видимому, справедливы не только для низких, но и для более высоких давлений.

Как упоминалось выше, во фронте пламени существует профиль классического коэффициента разветвления, или скорости разветвления цепей при единичной их концентрации. Естественно, что в низкотемпературной области этот коэффициент отрицателен. Только в области более высоких температур он может быть положительным и при некоторой температуре пересекать нулевую отметку. В этой

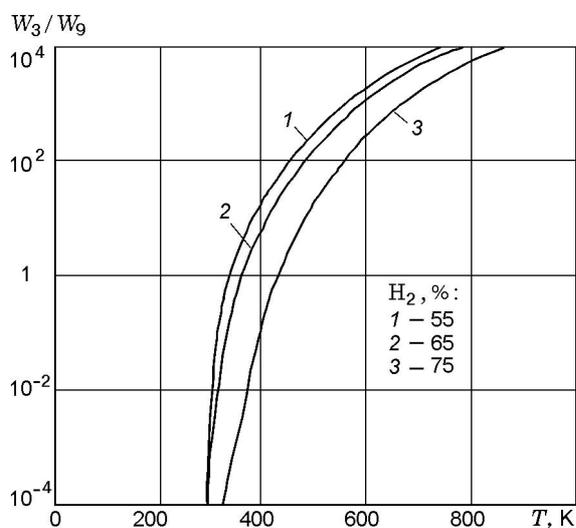


Рис. 8. Профиль отношения скоростей W_3/W_9 во фронте пламени при различных концентрациях водорода в исходной смеси водород — воздух

точке скорость разветвления цепей сравнивается со скоростью обрыва. При дальнейшем повышении температуры во фронте может иметь место цепная лавина. В пламени богатых водородовоздушных смесей быстрый рост концентрации ОН начинается в низкотемпературной области. Мы имеем дело с диффузионной передачей начала лавинообразного роста концентрации активных центров и, соответственно, передачей реакционной способности из высокотемпературной области в область фронта с низкими температурами.

Таким образом, в рамках численного моделирования показано, что диффузия атомов водорода в низкотемпературную область в водородном пламени приводит к образованию радикала HO_2 и лавинообразному росту концентрации радикала ОН в низкотемпературной области фронта за счет протекания реакции квадратичного разветвления. Концентрации Н или О растут практически во всем диапазоне изменения температуры фронта. Особые точки на этих зависимостях отсутствуют, а максимум расположен вблизи максимальной температуры пламени. По-видимому, за счет квадратичного разветвления в низкотемпературной области пламя водорода распространяется со скоростями на порядок выше нормальной скорости углеводородного пламени.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кокочашвили В. И.** Особенности горения смесей водорода с бромом // Журн. физ. химии. 1951. Т. 25, № 4. С. 444–452.
2. **Льюис Б., Эльбе Г.** Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
3. **Розловский А. И.** Тепловой режим горения богатых углеродсодержащих смесей подкритического состава // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186, № 2. С. 373–376.
4. **Lui F., Guo H., Smallwood G., Gulder O.** Numerical study of the super-adiabatic flame temperature phenomenon in hydrocarbon premixed flames // 29th Symp. (Intern.) on Combustion. Proc. of the Combustion Inst., 2002. P. 1543.
5. **Зельдович Я. Б.** Теория горения и детонации газов. М.: Изд-во АН СССР, 1944.
6. **Korzhavin A. A., Bunev V. A., Babkin V. S., et al.** Regimes of gas combustion in porous media and conditions of their existence // Proc. of the Russian-Japanese Seminar on Combustion. M.: The Russian Section of the Combustion Inst., 1993. P. 97.
7. **Бабкин В. С., Вежба И., Карим Г. А.** Явление концентрации энергии в волнах горения // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 1. С. 3–11.
8. **Ксандопуло Г. И.** Химия пламени. М.: Химия, 1980.
9. **Соколик А. С.** Самовоспламенение пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
10. **Wang H., Law C. K.** Diffusion coefficient of hydrogen atom for combustion modeling // Paper № 100. Technical Meeting of the Eastern States Section of the Combustion Inst., Hilton Head, SC, Dec. 9–11, 1996.
11. **Азатян В. В.** Неизотермические режимы разветвленно-цепных процессов и их химическое регулирование // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 12. С. 1122–1141.
12. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.** PREMIX. Sandia National Laboratories Report. N SAND85-8240.
13. **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. N SAND 89-8009B.
14. **Konnov A. A.** Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5 <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>
15. **Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р.** Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003.
16. **Панфилов В. Н.** Исследование атомов водорода в зоне разреженного пламени водорода // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3, № 5. С. 643–650.
17. **Коробейничев О. П., Шварцберг В. М., Ильин С. Б. и др.** Изучение структуры ламинарного пламени предварительно перемешанной смеси $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ при низком давлении // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 3. С. 29–34.
18. **Kwon O. C., Faeth G. M.** Flame stretch interaction of premixed hydrogen-fueled flames: Measurements and predictions // Combust. Flame. 2001. V. 124. P. 590.
19. **Eberius K. H., Hoyermann K., Wagner G. G.** Experimental and mathematical study of a hydrogen-oxygen flame // 13th Intern. Symp. on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1971. P. 713–721.
20. **Fenimore C. P., Jones G. W.** Radical recombination and heat evolution in $\text{H}_2\text{-O}_2$ flames // 10th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1965. P. 489–494.

Поступила в редакцию 21/XII 2005 г.