

УДК 536.64

ЯВЛЕНИЕ СВЕРХАДИАБАТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР В ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ КОНКУРЕНЦИЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В. С. Бабкин, В. А. Бунев, Т. А. Большова

Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
babkin@kinetics.nsc.ru

На основании литературных данных, математического моделирования химической кинетики и численных экспериментов сделан вывод о существовании нового типа явления сверхадиабатических температур в пламенах и при самовоспламенении, обусловленного конкуренцией химических реакций. Обсуждаются механизмы, условия образования и природа явления. Отмечается перспективность академических и практических приложений.

Ключевые слова: сверхадиабатические температуры, пределы распространения пламени, самовоспламенение, диметиловый эфир, метан, пропан.

ВВЕДЕНИЕ

Под сверхадиабатической температурой (САТ) обычно понимается явление, наблюдаемое в процессах горения, суть которого заключается в том, что в зоне химического превращения достигается температура выше равновесной для данной системы и условий. Механизмы образования сверхадиабатических температур, формы их существования, системы, в которых они наблюдаются, весьма разнообразны [1]. Основой образования САТ обычно является конкуренция между процессами молекулярной диффузии и теплообмена в двухфазных системах. Яркие примеры САТ наблюдаются в гетерогенных системах фильтрационного горения, где они обусловлены теплодиффузионными и конвективными свойствами системы [2].

В настоящей работе сообщается о малоизученном явлении САТ, реализуемом в гомогенных газовых системах, которое обусловлено конкуренцией элементарных химических реакций в зоне горения (кинетическое явление САТ). Этот вид явления САТ рассматривается как нетривиальное естественное свойство самого процесса горения.

Некоторые кинетические проявления САТ наблюдались ранее. А. М. Розловский [3], исследуя тепловые режимы горения богатых углеродсодержащих смесей вблизи пределов рас-

пространения пламени, пришел к заключению, что в этих условиях термодинамическое равновесие не устанавливается. Анализируя данные работы [4] по изучению плоского пламени богатых пропановоздушных смесей, Розловский отметил, что измерение температуры пламени тонкой термопарой дало максимальные значения 1883 К для 7.7%-й смеси и 1803 К для 8.3%-й смеси. Равновесные значения температуры этих смесей примерно на 250 К меньше (1640 и 1536 К соответственно). Из анализа продуктов сгорания [4] следует, что около 4.5 % всего углерода выделяется в виде сажи, фактическое содержание водорода оказывается гораздо меньше равновесного, а воды, соответственно, больше равновесного. Согласно Розловскому, причина «сверхравновесного расхода водорода, обгоняющего окисление углерода и его оксида, по-видимому, состоит в различии коэффициентов диффузии и температуропроводности. Заметные количества водорода диффундируют в окислительную зону, где, конкурируя с углеродсодержащими компонентами, окисляются быстрее их».

Однако подтверждение выводов Розловского и интерпретация природы явления САТ из-за отсутствия адекватных методов анализа кинетики химических реакций в зоне горения стали возможными только в последнее время. В настоящей работе представлен обзор исследований явления САТ за последнее время.

ЯВЛЕНИЕ САТ В АЛМАЗНОЙ ПРОБЛЕМЕ

Проблема САТ получила развитие в серии

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-01027-а).

© Бабкин В. С., Бунев В. А., Большова Т. А., 2015.

p , мбар	ϕ	Скорость потока на горелке, м/с	Расстояние между горелкой и субстратом, мм	Субстрат	Температура субстрата, К
53	2.17 ÷ 2.58	4.3	5	Молибден	1 000 ÷ 1 350
40	2.1	8.3	10	Кремний	1 070 ÷ 1 140

работ по получению тонких алмазных пленок высокого качества при взаимодействии продуктов газового пламени с обогреваемым субстратом (Diamond Chemical Vapor Deposition (CVD)) [5–7]. Для этих целей обычно используется плоское пламя на основе смесей $C_2H_2/H_2/O_2$ или CH_4/O_2 , стабилизированное вблизи субстрата. В таблице приведены примеры условий таких экспериментов [7]. В подобных условиях между горелкой и субстратом в зоне химической реакции расчетная пространственная зависимость температуры имеет куполообразную форму с максимумом температуры [7]. Максимальное значение температуры 3628 К (для $\phi = 2.34$) примерно на 650 К выше значения адиабатической равновесной температуры 2974 К. Авторы [7] считают, что наблюдаемое явление — эффект неравновесности. В продуктах сгорания имеется только 3 % Н при равновесном значении 24 %. Причина этого в том, что реакция $H_2 + M \leftrightarrow H + H + M$ недостаточно быстра для установления термодинамического равновесия при данном давлении [7]. Так как эта реакция эндотермична, неравновесность ведет к увеличению максимальной температуры.

В работе [5] при моделировании синтеза CVD-алмаза в гомогенном пламени $C_2H_2/O_2/H_2$ и CH_4/O_2 также обнаружено явление САТ. Авторы [5] считают, что оно обусловлено высокими скоростями газа в области горения при больших значениях отношения топливо/окислитель. Поскольку окисление C_2H_2 , по мнению авторов, происходит быстро, неокисленный ацетилен требует относительно длительного времени пребывания в зоне пламени с тем, чтобы он мог диссоциировать к состоянию равновесия. По этой причине вниз по потоку появляется область избытка C_2H_2 за фронтом пламени. Поскольку для достижения термодинамического равновесия необходима эндотермическая диссоциация, по мнению авторов, температура пламени превышает адиабатическое равновесное значение.

В [6] были измерены профили температуры алмазформирующих пламен методом CARS-спектроскопии H_2 . Измерения в пламенах на основе $C_2H_2/O_2/H_2$ при атмосферном давлении показали наличие пика температуры, превышающего на 200 ÷ 300 К адиабатическое равновесное значение. Измерения хорошо согласуются с результатами расчета [5]. Так же как и в [5], в работе [6] авторы полагали, что это превышение обусловлено недостатком времени в зоне химической реакции для полной диссоциации ацетилена к равновесной концентрации.

Изучение САТ численными методами [8] в свободно распространяющихся пламенах показало, что это явление реализуется в богатых смесях многих углеводородов: $CH_4/воздух$, CH_4/O_2 , $C_2H_2/H_2/O_2$, C_2H_4/O_2 , C_3H_8/O_2 . Сделан вывод, что САТ «проявляется только в углеводородных пламенах, когда коэффициент избытка топлива больше критического значения, но не в водородных пламенах. Сверхадиабатические температуры в этих углеводородных пламенах связаны со сверхравновесными концентрациями некоторых углеводородных продуктов и H_2O , а также с процессами поглощения тепла, вызванными эндотермическими реакциями диссоциации этих больших углеводородных молекул, а также H_2O в H_2 и OH ».

ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Явление САТ подробно исследовано для пламен богатых смесей углеводородов с воздухом и кислородом. В пламенах бедных смесей САТ не наблюдаются. Это одна из особенностей явления САТ. В богатых смесях существует критическое значение коэффициента избытка топлива ϕ , ниже которого САТ не обнаружены [8]. Явление САТ тесно связано с пределами распространения пламени. На рис. 1 приведены зависимости равновесной (T_{eq}) и максимальной (T_{max}) температур пламени от концентрации пропана в смеси с воздухом [9]. Видно, что заметное превышение максимального значения

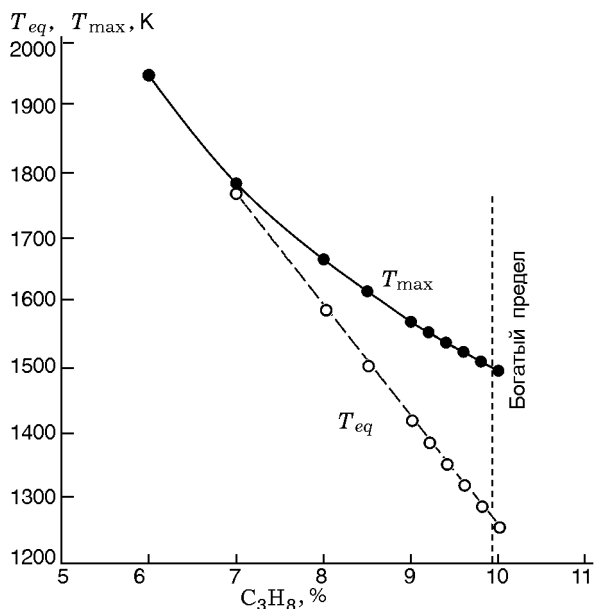


Рис. 1. Зависимости T_{max} и T_{eq} от объемной концентрации пропана в пламени смеси C_3H_8 /воздух ($T_0 = 298$ К, $p_0 = 0.1$ МПа)

температуры пламени над равновесным начинается в смеси, содержащей 7 % пропана. С увеличением концентрации пропана это различие растет и достигает максимального значения 241 К на пределе распространения пламени. Аналогичная тенденция наблюдается в богатых смесях углеводородов с кислородом [10].

На богатых пределах существуют и другие закономерности и особенности. Ранее [3] отмечалось, что равновесная температура на богатых пределах распространения углеводородных пламен существенно ниже, чем на бедных пределах. Экспериментальные данные по богатому пределу хуже воспроизводимы по сравнению с бедными. Богатый предел не поддается термодинамическому расчету, тогда как бедный допускает расчет, причем здесь температура практически постоянна и близка к значению 1500 К. В богатых углеводородных смесях существует порог по ϕ , выше которого в пламени образуется твердая углеродная фаза.

Наконец, одна из интересных особенностей богатых пределов распространения пламени в углеводородных смесях — это непрерывное расширение пределов с ростом давления вплоть до сотен атмосфер. Данная закономерность была замечена давно, с момента первых измерений богатых пределов в метановоздушных смесях [11–13]. Однако до последнего

времени не существовало удовлетворительного объяснения этого уникального явления [14–16].

По нашему мнению, расширение богатого предела в метановоздушных смесях при высоком давлении обусловлено неравновесностью химических процессов на пределе, более конкретно — развитием САТ в зоне указанных пламен [17]. Доказательство этого заключения стало возможным благодаря развитию методов численного моделирования пламени с учетом кинетики химических реакций. Для этой цели в [17] использовали пакет программ CHEMKIN-II и OPPDIF [18] с кинетической схемой GRI Mech-3 [19]. Богатые пределы в смесях метана с воздухом и кислородом были определены в диапазоне давления 0.1 ÷ 2.0 МПа. Методика расчетного определения предела основана на концепции растяжения фронта пламени — критическом числе Дамкёлера — в условиях ламинарных пламен, стабилизированных на встречных потоках [20].

На рис. 2 приведены экспериментальные и расчетные данные по объемной концентрации метана в предельных смесях CH_4 /воздух и CH_4 / O_2 в зависимости от начального давления p_0 при $T_0 = 300$ К [17]. Видно, что экспериментальные и расчетные значения пределов согласуются удовлетворительно. В обоих случаях пределы расширяются при увеличении начального давления.

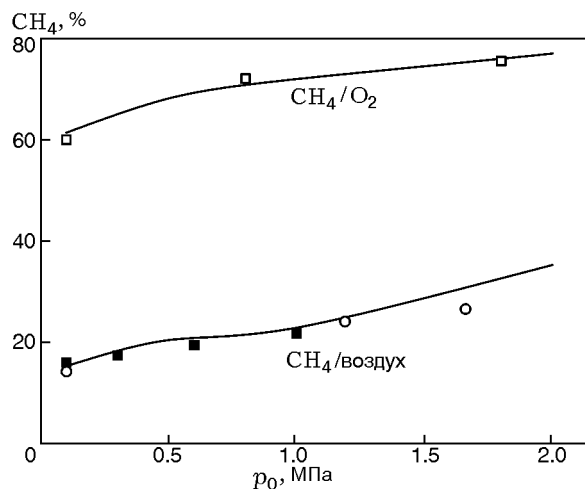


Рис. 2. Зависимость богатого предела распространения пламени в смесях CH_4 /воздух и CH_4 /кислород от начального давления (по [17]):

□, ■ — эксперимент [21], ○ — эксперимент [13], линия — численное моделирование

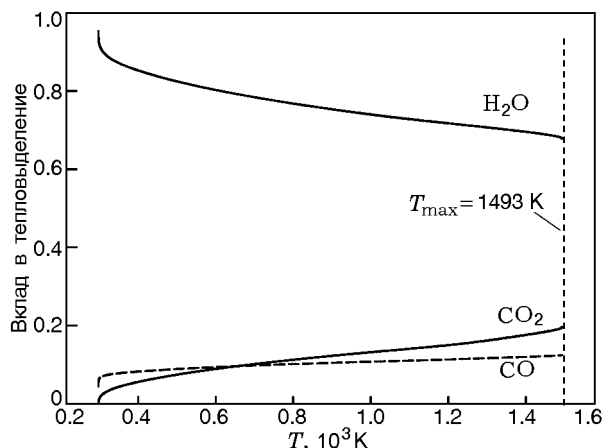


Рис. 3. Вклад в тепловыделение во фронте пламени за счет образования H_2O , CO , CO_2 (смесь 27 % CH_4 /воздух, $p_0 = 2$ МПа)

Численно были определены профили температуры и концентраций H_2O , H_2 , CO и CO_2 в зоне пламени при различных концентрациях метана в смеси и начальных давлениях. Оказалось, что максимальная концентрация воды может существенно превышать равновесное значение. Аналогично, максимальное значение температуры также превышает равновесное. Таким образом, температура и концентрация H_2O по ходу химической реакции достигают максимальных значений, а затем уменьшаются до равновесных значений [17].

На рис. 3 показан вклад в тепловыделение, обусловленный образованием H_2O , CO и CO_2 в пламени смеси 27 % CH_4 /воздух при $p_0 = 2$ МПа и $T_0 = 300$ К [17]. Видно, что тепловыделение при образовании воды доминирует. Этот вклад в низкотемпературной зоне выше 95 % и постепенно снижается до 68 % для координаты с $T_{\text{max}} = 1493$ К. Температура во фронте пламени определяется в основном только образованием H_2O , CO и CO_2 . Ведущими реакциями, в которых образуется вода, являются $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$.

На рис. 4 приведены значения максимальной и равновесной температур в метановоздушных пламенах при $p_0 = 2$ МПа в зависимости от концентрации метана [17]. Видно, что равновесная температура существенно ниже характерного уровня температур углеводородно-воздушных пламен на бедных пределах 1350 ÷ 1700 К, тогда как максимальная температура близка к этим значениям. Поскольку согласно теории нормальная

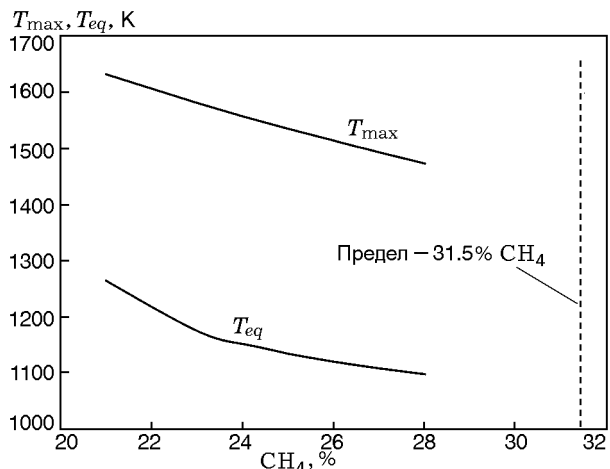


Рис. 4. Зависимость T_{max} и T_{eq} от объемной концентрации метана в смеси с воздухом при $p_0 = 2$ МПа и $T_0 = 300$ К

скорость пламени определяется максимальной температурой в зоне пламени, низкие значения T_{eq} , обычно наблюдаемые на богатых пределах, могут быть объяснены явлением САТ со значением T_{max} более высоким, чем T_{eq} .

РОЛЬ ДИФфуЗИИ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ

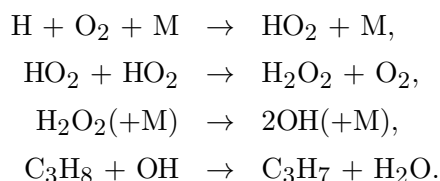
Обсуждая образование САТ в пламени с большими градиентами температуры и концентраций компонентов, трудно исключить из рассмотрения роль диффузии и температуропроводности. Действительно, уже в ранних работах по САТ эта проблема обсуждалась наряду с проблемой химической кинетики.

В гипотезе Розловского [3] важная роль в образовании САТ отводится диффузии молекулярного водорода. Другие авторы, исходя из отсутствия термодинамического равновесия в зоне пламени, связывают это явление с особенностями химической кинетики окисления углеводородов и, в частности, с незавершенностью эндотермических процессов в условиях пламени [5–8].

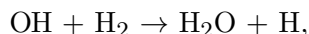
В [22] точка зрения, изложенная в [5–8], вызвала сомнение, поскольку в этом случае трудно объяснить образование воды на ранних стадиях химического превращения. В этой связи следует принять во внимание следующие обстоятельства. По мнению авторов данного обзора, важна кинетика химических реакций на первой стадии процесса горения, до момента достижения T_{max} . На этой стадии значительна

роль динамики образования воды как главного продукта, сопровождаемого выделением максимального количества тепла на моль кислорода, т. е. кинетика химических реакций с участием молекулярного и атомарного водорода.

Этот вопрос был исследован для пламени смеси 10 % C_3H_8 /воздух [22]. Методами математического моделирования было показано, что при температурах $300 \div 700$ К протекают интенсивные химические реакции с образованием конечных продуктов. При температуре 685 К концентрация воды достигает промежуточного равновесного значения, соответствующего равновесной температуре 1255 К. Максимальная температура в пламени около 1500 К (рис. 5 [22]). На основании анализа кинетики химических реакций сделан вывод, что определяющую роль в низкотемпературной зоне фронта пламени играет диффузия атомарного водорода из высокотемпературной зоны. Основными реакциями, приводящими к образованию воды, являются



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



можно пренебречь как более медленной по сравнению с реакцией взаимодействия C_3H_8 с

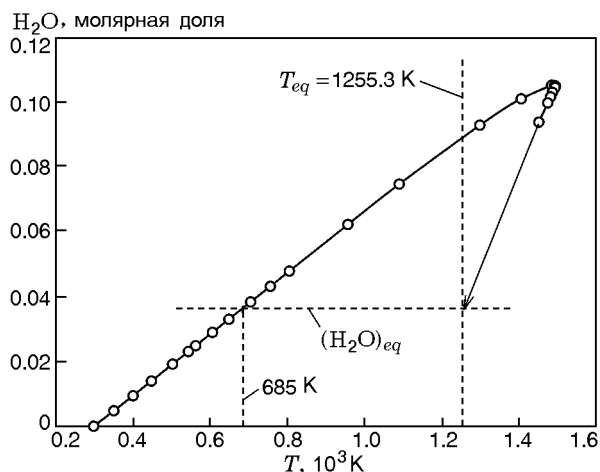


Рис. 5. Профиль молярной концентрации H_2O в пламени смеси 10 % C_3H_8 /воздух

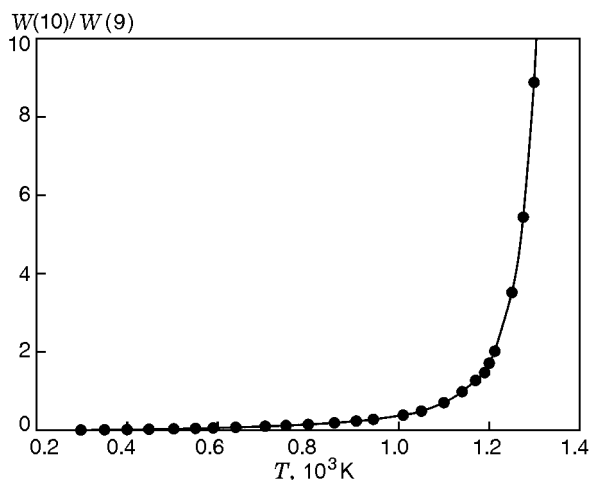


Рис. 6. Зависимость отношения скорости прямой реакции $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$ (10) к скорости прямой реакции $C_3H_8 + OH \rightarrow C_3H_7 + H_2O$ (9) от температуры во фронте пламени смеси 10 % C_3H_8 /воздух

гидроксидом OH (рис. 6 [22]). Пропан реагирует с активными центрами эффективнее, чем водород. Иными словами, при формировании САТ важнее диффузия атомарного, а не молекулярного водорода. Молекула водорода не является более реакционноспособным компонентом смеси по сравнению с углеводородом.

Важная роль атомарного водорода в развитии САТ отмечена и в [10]: «... химической природой явления САТ в богатых пламенах CH_4 /воздух и CH_4/O_2 является нехватка (scarcity) радикалов H , которые ведут к превышению H_2O и CH_2CO в пламенах CH_4 /воздух и превышению H_2O в пламенах CH_4/O_2 ».

Что касается роли температуропроводности в образовании САТ, то этот вопрос остается малоисследованным. Ее влияние можно ожидать вблизи пределов при низких значениях числа Пекле.

ЯВЛЕНИЕ САТ ПРИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИИ

Коэффициенты диффузии и температуропроводности являются определяющими параметрами для нормальной скорости распространения ламинарного пламени. Поэтому в проблеме САТ встал вопрос о возможности проявления САТ в процессах горения без молекулярного переноса тепла и массы. В этой связи была исследована проблема адиабатического

самовоспламенения богатых смесей диметилового эфира с воздухом при постоянном давлении. Выбор этой системы обусловлен возможностью сравнения: в [23] показано, что пламена таких смесей обладают значительным эффектом САТ. Исследования проводились численными методами. Использовалась смесь 30 % диметилового эфира с воздухом ($\phi = 6.12$), начальная температура $T_0 = 600$ К, постоянное давление $p_0 = 0.1$ МПа [24]. Концентрация диметилового эфира 30 % соответствует околопредельным смесям (богатый предел распространения пламени при нормальных условиях равен 26.7 % диметилового эфира).

На рис. 7 приведены зависимости температуры и концентрации ОН от времени в процессе самовоспламенения, который проходит в две стадии. В конце первой стадии температура равна 840 К. Первый максимум во временном профиле гидроксила ОН достигается через 0.13 с. После короткого периода времени (≈ 0.04 с) наблюдается второй пик. В конце второй стадии температура равна 1351.8 К и остается максимальной в течение всего процесса. Эта температура превышает на 362.2 К равновесное значение. Между максимумами концентрация гидроксила близка к нулю. Характер пиков гидроксила свидетельствует о том, что они обусловлены цепно-тепловым воспламенением. Двухстадийность самовоспламенения наблюдается при начальной температуре в диапазоне $520 \div 900$ К. В этом диапазоне первая

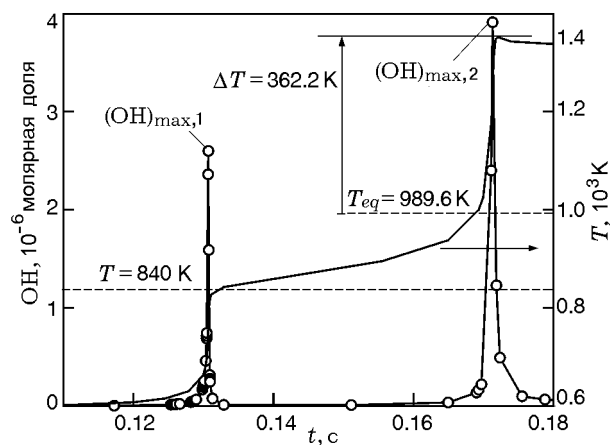


Рис. 7. Зависимость молярной концентрации ОН и температуры от времени при адиабатическом самовоспламенении смеси 30 % диметилового эфира с воздухом ($T_0 = 600$ К, $p_0 = 0.1$ МПа = const)

стадия останавливается практически при постоянной температуре 840 К. При более высокой начальной температуре первая стадия выгорает.

На рис. 8 приведены зависимости нормированных на равновесные значения концентраций H_2O , H_2 , CO , CO_2 от текущей температуры в процессе самовоспламенения. Интересны некоторые особенности динамики концентраций. Во-первых, быстрый рост (направление показано стрелкой) и аномально высокая концентрация воды. Равновесное значение H_2O достигается уже при $T = 710$ К. При $T_{eq} = 989.6$ К концентрация воды почти в три раза превышает равновесное значение. При максимальной температуре превышение почти в шесть раз. Напротив, концентрация CO_2 практически не растет вплоть до первого максимума температуры 1351.8 К. При этой температуре концентрации CO и CO_2 еще не достигают своих равновесных значений: нормированное значение концентрации CO равно 0.76, а концентрации CO_2 — 0.25.

Ниже $T_{max,1}$ наблюдается резкое падение концентрации воды в узком температурном интервале (около 50 К). В этом же интервале температуры происходит рост CO_2 до концентрации, почти в два раза превышающей равновесное значение. Кроме того, в этом интервале температур наблюдается второй максимум $T_{max,2} = 1335$ К. Концентрации CO и H_2 непрерывно увеличиваются до точки равновесия (кроме незначительного падения CO

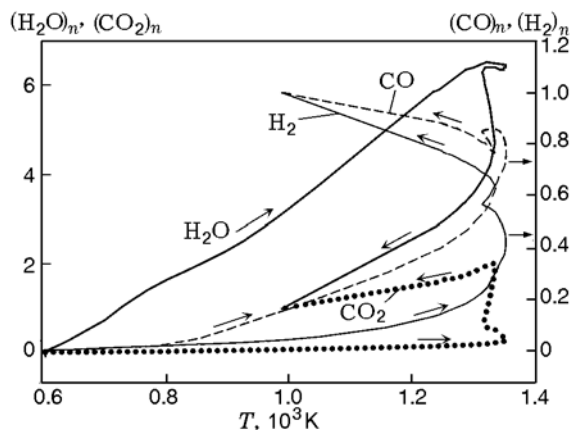


Рис. 8. Зависимость нормированных на равновесные значения концентраций H_2O , H_2 , CO и CO_2 от температуры в процессе самовоспламенения смеси 30 % диметилового эфира с воздухом ($T_0 = 600$ К, $p_0 = 0.1$ МПа = const)

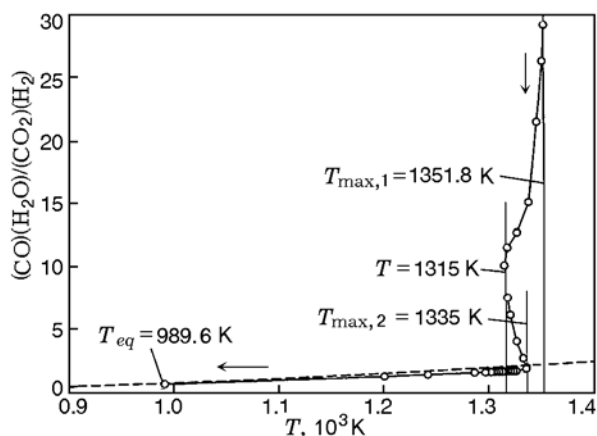
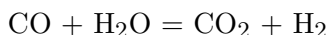
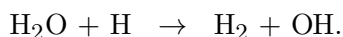
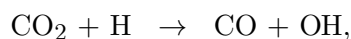


Рис. 9. Зависимость отношения $(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})/(\text{CO}_2)(\text{H}_2)$ от температуры при движении системы от максимальной температуры к равновесию

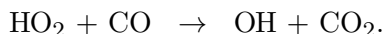
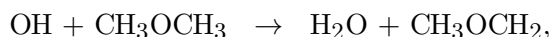
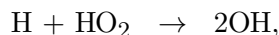
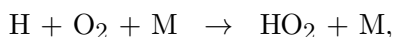
в диапазоне температуры $1385 \div 1315$ K). Отметим, что концентрации $(\text{CO}_2)_{\text{max}}$ соответствует максимальная температура $T_{\text{max},2} = 1335$ K, а концентрациям $(\text{H}_2)_{\text{max}}$ и $(\text{CO})_{\text{max}}$ — равновесная температура $T_{\text{eq}} = 989.6$ K. На заключительной стадии процесса при $T < 1335$ K изменение концентраций основных продуктов следует равновесной реакции водяного пара (рис. 9 [24])



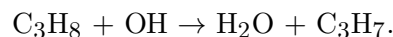
с участием элементарных процессов



Как отмечалось выше, образование сверхравновесной воды происходит уже на ранних стадиях процесса при низкой температуре. Поэтому можно предположить, что здесь в образовании воды важную роль играют реакции



Аналогично, в [22] было показано, что диффузия атомов водорода в низкотемпературную зону фронта пламени приводит к образованию воды уже при низкой температуре. В этом случае основной реакцией образования H_2O является реакция



В условиях адиабатического самовоспламенения диффузионные процессы отсутствуют. Следовательно, САТ могут развиваться и без диффузии путем кинетической конкуренции элементарных химических процессов. В нашем случае это может происходить в результате конкуренции за недостающий кислород между быстрыми реакциями образования H_2O и сравнительно медленными реакциями образования CO и CO_2 . Отметим, что практическое совпадение по времени получения $(\text{OH})_{\text{max},2}$, $(\text{H}_2\text{O})_{\text{max},2}$ и $T_{\text{max},2}$ (см. рис. 7) указывает на то, что достижение максимальных значений температуры и концентрации воды обусловлено быстрыми разветвленными реакциями в условиях цепно-тепловой вспышки с участием радикалов H , OH , O .

Протекание химических процессов в градиентных условиях по концентрации и температуре в пламени существенно усложняет интерпретацию явления САТ. Однако, учитывая, что основные кинетические закономерности при самовоспламенении обычно воспроизводятся и в пламени тех же смесей [23], можно предполагать, что доминирующей причиной появления САТ в пламени углеводородов является отмеченная выше конкуренция элементарных химических реакций. Физические процессы тепло- и массопереноса в этом случае играют важную, но второстепенную роль.

ПРИРОДА И ПРИЛОЖЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО ЯВЛЕНИЯ САТ

Первые исследования концентрации энергии в волнах горения связаны с эффектами числа Льюиса и кривизны фронта ламинарного пламени [14, 25]. В дальнейшем разнообразные и яркие явления САТ были обнаружены и исследованы в разнотипных процессах и волнах гетерогенного горения [2]. Эти исследования продемонстрировали многообразие механизмов, факторов и условий образования САТ.

В настоящем обзоре обсуждается новый оригинальный тип явления САТ, механизмы и условия его образования, природа явления. Основная особенность нового явления САТ — кинетика химических реакций как доминирующий фактор. Что касается процессов тепло- и массопереноса, то они могут иметь важное, но второстепенное значение. По этой причине этот тип САТ можно назвать кинетическим.

В основе кинетического явления САТ лежит конкуренция химических реакций за скорость и максимальное тепловыделение на экзотермической стадии процесса горения (до T_{\max}). В богатых смесях углеводородов с кислородом основным продуктом, образование которого сопровождается выделением максимального количества тепла, является вода. Действительно, концентрация кислорода в нашем случае определяет количество выделяемого тепла. Один моль кислорода может дать два моля воды, или один моль CO_2 , или два моля CO . Нетрудно показать, что при образовании воды выделяется больше тепла, чем при образовании CO или CO_2 . Образование воды в сверхравновесной концентрации однозначно ведет к САТ. Соответственно, нагрев продуктов сгорания и вклад в T_{\max} в основном происходит за счет образования воды. Более быстрый процесс образования воды оказывается и более продуктивным в тепловыделении и повышении температуры, чем медленные процессы образования CO и CO_2 .

В исследованиях кинетического явления САТ в безградиентных условиях по концентрации и температуре (при самовоспламенении) показана возможность образования сверхравновесной воды на ранних стадиях процесса, до точки T_{\max} , тогда как концентрации CO и CO_2 составляют малые доли от равновесных концентраций. Эти результаты отвечают двум определяющим свойствам конкуренции, ответственным за кинетическое образование САТ, — скорости и максимальному тепловыделению на первой стадии процесса. Вторая стадия, после точки с T_{\max} , имеет второстепенное значение.

Предлагаемый принципиальный механизм кинетического образования САТ не ограничен только случаем богатых смесей углеводородов с воздухом и кислородом. Выше была показана возможность такого процесса в смесях с эфиром и спиртами. Более того, этот механизм не исключает возможности образования САТ в системах с другими веществами, топливами, окислителями, и не только при $\phi > 1$. В [26] показана возможность образования САТ в пламенах NH_3 .

Выше рассмотрен случай горения при постоянном давлении. В [27] исследованы состав продуктов и температура пламени при горении метаноокислородных смесей при постоянном объеме. Найдено, что при повышенном на-

чальном давлении и $\phi > 3$ экспериментально измеренные температуры пламени выше равновесных значений.

Открытым остается вопрос о влиянии радиационного теплообмена на образование САТ. В [8] отмечается, что радиационные теплопотери не влияют на САТ. Тем не менее не исключена основания гипотеза П. Ронни (P. Ronny) о возможности образования САТ при радиационном теплообмене (дискуссия по [8]). Так, в [28] отмечено, что при радиационном теплообмене в зоне пламени метановоздушной смеси с 20 % H_2O возможно существенное изменение температуры свежей смеси и продуктов горения вблизи фронта пламени.

В заключение отметим, что учет свойств кинетических САТ весьма перспективен в академических и практических приложениях. Это обусловлено рядом обстоятельств. Во-первых, многие важные процессы горения — ламинарное пламя, пределы распространения, зажигания и гашение пламени и др. — определяются, с одной стороны, скоростью химической реакции аррениусовского типа, а с другой стороны, максимальной температурой, в нашем случае не T_{eq} , а T_{\max} . Причем T_{\max} определяется не только термодинамическими, но и кинетическими данными элементарных химических реакций, многие из которых еще подлежат определению. Во-вторых, величину T_{\max} можно рассматривать как новый параметр управления процессами горения. Таким образом, кинетическое явление сверхадиабатических температур следует рассматривать как одну из актуальных проблем современной химической физики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Babkin V. S., Wierzba I., Karim C. A. The phenomenon of energy concentration on combustion waves and applications // Chem. Eng. J. — 2003. — V. 91. — P. 279–285.
2. **Распространение** тепловых волн в гетерогенных средах. — Новосибирск: Наука, 1988.
3. **Розловский А. И.** Тепловой режим горения богатых углеводородсодержащих смесей подкритического состава // Докл. АН СССР. — 1969. — Т. 186, № 2. — С. 373–376.
4. **Singer J. M., Grumer J.** Carbon formation in very rich hydrocarbon-air flames — 1. Studies of chemical content, temperature, ionization and particulate matter // Proc. Combust. Inst. — 1958. — V. 7. — P. 559–569.
5. **Meeks E., Kee R. J., Dandy D. S., Coltrin M. E.** Computational simulation of diamond

- chemical vapor CH_4/O_2 -strained flames // *Combust. Flame.* — 1993. — V. 92. — P. 144–160.
6. Bertagnoli K. E., Lucht R. P. Temperature profile measurements in stagnation-flow diamond-forming flames using hydrogen CARS spectroscopy // *Proc. Combust. Inst.* — 1996. — V. 26. — P. 1825–1833.
 7. Ruf B., Behrendt F., Deutschmann O., Kleditzsch S., Warnatz J. Modeling of chemical vapor deposition of diamond films from acetylene-oxygen flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28. — P. 1455–1461.
 8. Liu F., Guo H., Smallwood G. J., Gülder O. L. Numerical study of the superadiabatic flame temperature phenomenon in hydrocarbon premixed flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2002. — V. 29. — P. 1543–1550.
 9. Замашников 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.
 10. Liu F., Gülder 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.
 11. Terres E., Plenz F. Influence of pressure on the burning of gas mixtures // *J. Gasdel.* — 1914. — V. 57. — P. 990–1027.
 12. Bone W. A., Newitt D. M., Smith C. M. Gaseous combustion at high pressures. IX. The influence of pressure upon the «explosion limits» of inflammable gas-air, etc., mixtures // *Proc. Roy. Soc.* — 1928. — V. A117. — P. 553–576.
 13. Jones G. W., Kennedy R. E., Spolan J. Effect of high pressures on the flammability of natural gas-air-nitrogen mixtures // *Bur. Mines Rep. Invest.* 4557. — 1949.
 14. Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации газов. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944.
 15. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. — М.: Оборонгиз, 1960.
 16. Куо К. К. Principles of Combustion. — John & Sons. Inc., 1986.
 17. Бунев В. А., Большова Т. А., Бабкин В. С. О природе верхнего предела распространения ламинарного пламени в метановоздушных смесях при высоких давлениях // *Докл. АН.* — 2013. — Т. 452, № 1. — С. 52–54.
 18. Lutz A. E., Kee R. J., Grear J. F., et al. OPPDIF: A Fortran Program for Combusting Opposed-Flow Diffusion Flames. — Sandia National Laboratories, Livermore, California, 1996.
 19. Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., et al. // [http://www.Me.berkeley.edu/gri_mech.](http://www.Me.berkeley.edu/gri_mech) — 2000.
 20. Low C. K., Zhu D. L., Yu G. Propagation and extinction of stretched premixed flames // *Proc. Combust. Inst.* — 1986. — V. 21. — P. 1419–1426.
 21. Albrecht B. A., Kok J. B. W., Dijkstra N., van der Meer T. Prediction and measurement of the product gas composition of the ultra rich premixed combustion of natural gas: effects of equivalence ratio, residence time, pressure, and oxygen concentration // *Combust. Sci. Technol.* — 2009. — V. 181. — P. 433–456.
 22. Бунев В. А., Бабкин В. С. Химические превращения в низкотемпературной зоне ламинарного пламени богатой пропановоздушной смеси // *Физика горения и взрыва.* — 2006. — Т. 42, № 5. — С. 14–19.
 23. Бунев В. А. Основные опасности применения диметилового эфира в качестве топлива // *Эколог. химия.* — 2007. — Т. 16. — С. 107–123.
 24. Bunev V. A., Babkin V. S. Effect of superadiabatic temperatures in the autoignition of dimethyl ether mixtures // *Mendelev Comm.* — 2009. — V. 19. — P. 290–291.
 25. Lewis B., von Elbe G. On the theory of flame propagation // *J. Chem. Phys.* — 1934. — V. 2. — P. 537.
 26. Korobeinichev O. P., Paletsky A. A., Bolshova A. A., Knyazev V. D. A numerical study of the superadiabatic flame temperature phenomenon in HN_3 flames // *Combust. Theory Modell.* — 2012. — V. 16, № 5. — P. 927–939.
 27. Macfarlane J. J. Carbon formation premixed methane — oxygen flames under constant — volume combustion // *Combust. Flame.* — 1970. — V. 14. — P. 67–72.
 28. Бабкин В. С., Вьюн А. В. Влияние паров воды на нормальную скорость пламени метановоздушной смеси при высоких давлениях // *Физика горения и взрыва.* — 1971. — Т. 7, № 3. — С. 392–395.

Поступила в редакцию 30/V 2014 г.