

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛН ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВ УЛЬТРАБЕДНЫХ СОСТАВОВ

С. И. Футько

Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь, foutko@itmo.by

На основе скелетных схем и анализа чувствительности проведен детальный анализ структуры области тепловыделения, особенностей образования радикалов, а также динамики окисления метана в условиях ультрабедной метановоздушной волны фильтрационного горения газов. Показано, что экзотермическая область состоит из двух последовательных пиков, первый из которых формируется окислением углеводородов и водорода радикалами OH , второй — в реакции окисления CO . В зависимости от преобладающих реакций разветвления цепей радикалов в волне выделено несколько областей. В области «низких» температур основным цепным механизмом образования радикалов является реакция $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$, в «промежуточной» области — $\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$, а в зоне «высоких» температур — $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$. Две первые области соответствуют зоне предварительного подогрева, последняя — зоне реакции волны фильтрационного горения газов.

Ключевые слова: сверхадиабатический эффект, тепловая волна, фильтрационная волна, химическая структура, кинетический анализ, влияние состава.

Фильтрационное горение газов (ФГГ) в условиях интенсивного межфазного теплообмена характеризуется расширенными концентрационными пределами горения [1]. Это позволяет реализовывать передовые технологии утилизации смесей с чрезвычайно низкими концентрациями органики. Например, в реакторах реверсивного типа может осуществляться стабильное горение смеси с предельно низкими концентрациями топлива. В соответствии с последними экспериментальными данными [2] минимальное эквивалентное отношение (коэффициент избытка топлива) может быть $\Phi_{\min} = 0,026$ (для смеси метан — воздух).

До появления работы [3] исследование волновых процессов ФГГ сводилось в основном к качественному анализу макрохарактеристик таких систем (скорости распространения зоны реакции и полей температур). При этом практически полностью игнорировались сложные химические превращения во фронте волны ФГГ [1]. В последнее время запросы практики, связанные с экологическими проблемами вредных выбросов, а также с возможностью целевой конверсии исходных реагентов в таких технологиях, обусловили появление работ, в которых основной акцент сделан на применение детальных кинетических схем при моделировании процессов ФГГ [4]. Впервые вопрос о необходимости использования детальной кинетики

был рассмотрен в работе [3].

В работах [5–7] показано, что использование достаточно подробных и хорошо протестированных детальных кинетических механизмов (например, GRI-Mech 3.0 [8] для смеси метан — воздух) позволяет с хорошей точностью моделировать основные характеристики волн ФГГ в широком диапазоне эквивалентных отношений ($\Phi = 0,2 \div 2,6$) и, более того, адекватно предсказывать выход продуктов в случае богатых смесей [5, 7]. При этом детального анализа химической структуры волн ФГГ не проводилось.

В данной работе изложены результаты

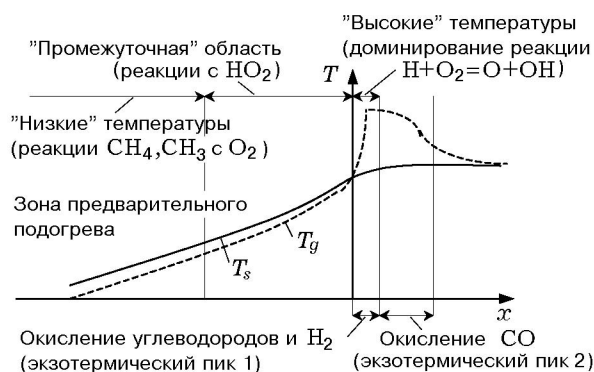


Рис. 1. Схема химической структуры волны ФГГ ультрабедных составов

детального кинетического анализа, включающего обсуждение структуры области тепловыделения, динамики формирования радикалов и окисления метана в условиях волны ФГГ ультрабедных метановоздушных составов ($\Phi \leq 0,4$). Результаты анализа схематически представлены на рис. 1, где выделены те области волны ФГГ, которые естественным образом определяются особенностями протекающих в них процессов.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Уравнения, описывающие распространение волны ФГГ в инертной пористой среде в системе координат, движущейся с фронтом горения с постоянной скоростью, имеют следующий вид [4–7]:

$$c_{p,g}G \frac{dT_g}{dx} - \frac{d}{dx} \left(\varepsilon \lambda_g \frac{dT_g}{dx} \right) + \sum_{k=1}^K \varepsilon \dot{\omega}_k h_k W_k - \alpha_V (T_s - T_g) = 0, \quad (1)$$

$$- (1 - \varepsilon) c_s \rho_s u_w \frac{dT_s}{dx} = (1 - \varepsilon) \frac{d}{dx} \lambda_s \frac{dT_s}{dx} - \alpha_V (T_s - T_g), \quad (2)$$

$$G \frac{dY_k}{dx} + \varepsilon \frac{d}{dx} (\rho_g Y_k V_k) - \varepsilon \dot{\omega}_k W_k = 0. \quad (3)$$

Здесь T — температура; $c_{p,g}$ — удельная теплоемкость газа при постоянном давлении; c_s — удельная теплоемкость каркаса; G — массовый расход; u_w — скорость фронта горения; ρ — плотность; ε — пористость; Y_k , W_k — массовая доля и молярная масса k -го компонента; $\dot{\omega}_k$, V_k — скорость образования и диффузионная скорость k -го компонента; h_k — удельная энтальпия k -го компонента; λ — коэффициент теплопроводности; α_V — коэффициент межфазного теплообмена; индексы: g — газ, s — каркас. При выводе уравнений (1)–(3) предполагалось, что $u_w \ll u_g$ (u_g — скорость фильтрации), и использовалось стационарное приближение для газовой фазы. Смесь поступала в систему с постоянным массовым расходом $G = \varepsilon \rho_g u_g$.

Для расчета концентрационных полей в волне ФГГ систему уравнений (1)–(3) интегрировали с помощью пакета программ

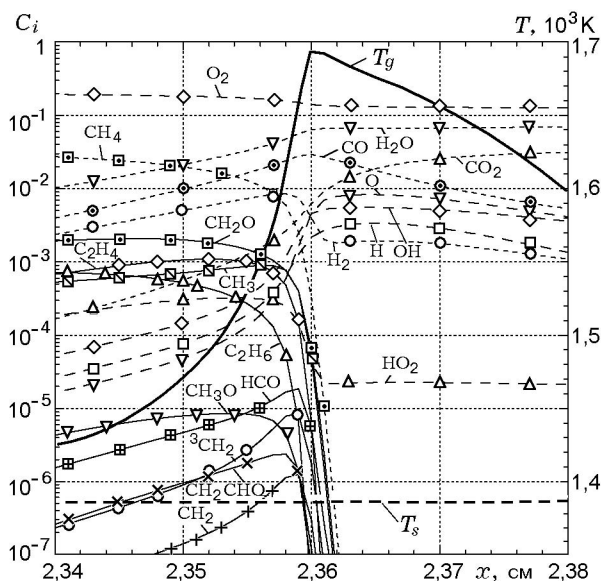


Рис. 2. Распределение концентраций (мольные доли) компонентов во фронте волны ФГГ ($\Phi = 0,37$)

СНЕМКИН-II [9]. При этом газофазным переносом пренебрегали, а вместо уравнения (2) использовали измеренный в эксперименте профиль температур каркаса $T_s(x)$. В качестве детального механизма окисления метана взят достаточно полный и хорошо протестированный в широком диапазоне экспериментальных условий набор элементарных реакций GRI-Mech 3.0 [8], состоящий из 325 обратимых элементарных реакций и 53 компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При интегрировании уравнений (1), (3) использовались экспериментальные профили $T_s(x)$ из [5, 7] для расхода газа $G = 0,12$ кг/(м²·с). Из-за сильной зависимости конечных концентраций продуктов горения от максимальной температуры газа $T_{g,max}$ [10], а также ввиду сложной внутриволновой структуры потока газа в зоне реакции коэффициент межфазного теплообмена считался неизвестным [3, 4] и определялся путем согласования расчетных выходных концентраций H_2 с газохроматографическими данными [5, 7] для богатого состава ($\Phi = 2,58$). Точность согласования находилась в пределах 10 ÷ 15 %, что соответствует точности газохроматографических измерений. Таким образом было получено значение коэффициента межфазного теплообмена $\alpha_V = 10^6$ Вт/(м³·К), которое далее ис-

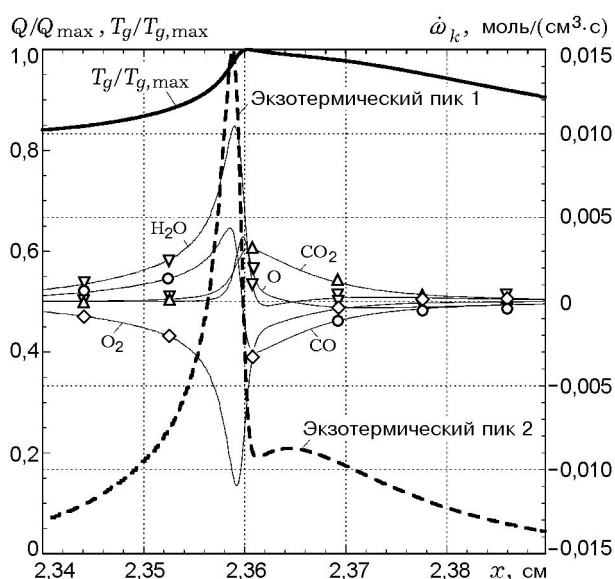


Рис. 3. Структура области тепловыделения в волне ФГГ ультрабедных составов ($\Phi = 0,37$):

штриховая линия — тепловыделение, тонкие линии — скорости образования компонентов, дающих наибольший вклад в тепловыделение

пользовалось в расчетах. На рис. 2 представлены профили концентраций основных компонентов во фронте волны ФГГ ультрабедного состава ($\Phi = 0,37$).

Структура тепловыделения в волне ФГГ ультрабедных составов

На рис. 3 приведены результаты расчета тепловыделения в волне (по формуле $Q = -\varepsilon \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k$). Относительно тепловыделения волна ФГГ разбивается на две области: предварительного подогрева (пренебрежимо малое выделение тепла в смеси) и экзотермическую (интенсивное тепловыделение).

Из рис. 3 видно, что экзотермическая зона состоит из двух пиков. Пик 1 ($Q_{\max} \approx 1,1 \cdot 10^3$ МВт/м³) обуславливает начальное резкое увеличение температуры, формируя область максимальных градиентов в реакционном фронте волны, а пик 2 (более распределенный и меньший по абсолютным значениям) вызывает последующее «растяжение» высокотемпературной области. Отношение интегралов по температурным распределениям пиков 1 и 2 составляет примерно 1 : 0,6.

Анализ вкладов отдельных компонентов в тепловыделение (рис. 4) свидетельствует о су-

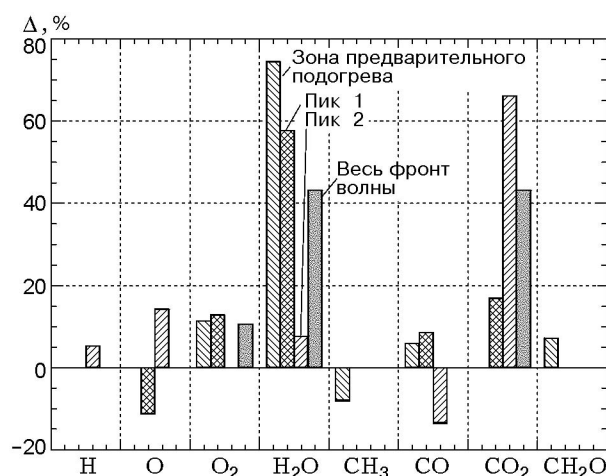


Рис. 4. Диаграмма вкладов образования компонентов в тепловыделение:

вклады не менее 5 %

щественно различающихся химических процессах, соответствующих этим пикам. В частности, видно, что в зоне предварительного подогрева и в области пика 1 основной вклад в тепловыделение связан с образованием H_2O , в то время как для пика 2 — с образованием CO_2 . Суммарный результат, полученный интегрированием по всем зонам, дает примерно одинаковый вклад этих двух составляющих (см. рис. 4).

Детальный анализ показывает, что тепловыделение в зоне предварительного подогрева определяется практически полностью (вклад ≈ 75 %) реакцией радикалов OH с метаном: $OH + CH_4 = CH_3 + H_2O$. Для пика 1 характерно тепловыделение в реакциях радикалов OH с молекулярным водородом ($OH + H_2 = H + H_2O$, 24 %), метаном ($OH + CH_4 = CH_3 + H_2O$, 24 %) и CO ($OH + CO = H + CO_2$, 20 %). Существенный вклад вносят и реакции $OH + CH_2O = HCO + H_2O$ (15 %), $OH + {}^3CH_2 = {}^1CH_2 + H_2O$ (8 %).

В отличие от предыдущих зон тепловыделение в пике 2 в основном (≈ 75 %) происходит в реакции $CO + OH = CO_2 + H$. Заметный вклад дают и реакции атомарного кислорода с HO_2 (6 %) и водой (7 %). Хотя канал $CO + OH = CO_2 + H$ и доминирует (≈ 53 %) в суммарном вкладе в тепловыделение во всем фронте волны, он далеко не единственный. Реакции радикалов OH с молекулярным водородом (15 %) и углеводородами (21 %) также дают сопоставимый по величине вклад.

Из предыдущего обсуждения видно, что ключевую роль в тепловыделении играют реакции с участием радикалов OH. Таким образом, для понимания особенностей динамики окисления метана необходимо детально рассмотреть эволюцию «запаса» радикалов в зависимости от положения элемента газа в волне ФГГ. С помощью скелетных схем и анализа чувствительности выявлено несколько характерных зон, отличающихся условиями образования радикалов и окисления метана, которые подробно рассмотрены ниже.

Область «низких» температур в зоне предварительного подогрева

Первые радикалы появляются при низких температурах ($T_g \leq 900$ К) в реакциях с молекулярным кислородом. Распад метана инициируется медленной реакцией $O_2 + CH_4 = HO_2 + CH_3$ (96 % вклада в распад CH_4). Метильный радикал окисляется по каналу $CH_3 + O_2 = OH + CH_2O$ (96 %), формальдегид — в реакции $O_2 + CH_2O = HO_2 + HCO$ (100 %), HCO — в реакции $HCO + O_2 = HO_2 + CO$ (99 %) и оксид углерода — в реакции $O_2 + CO = O + CO_2$ (98 %). В среднем эти реакции протекают с поглощением энергии, передаваемой каркасом в газ.

Формирование радикалов OH, H, O и HO_2 в процессе распада метана происходит следующим образом. Радикалы атомарного водорода образуются преимущественно при термическом разложении CH_3O в реакции $CH_3O(+M) = H + CH_2O(+M)$ (99 %), быстро протекающей вследствие сильной нестабильности CH_3O . Радикалы OH образуются как продукты окисления метильного радикала по каналу $CH_3 + O_2 = OH + CH_2O$ (95 %), а атомарный кислород — в реакции $CH_3 + O_2 = O + CH_3O$ (93 %). Последняя является и основным (≈ 99 %) источником CH_3O . Радикалы HO_2 интенсивно образуются в реакции $O_2 + CH_4 = HO_2 + CH_3$ (100 %), так что их генерация примерно на два порядка превышает поглощение в реакции $HO_2 + CH_4 = CH_3 + H_2O_2$ (99 %), и, как результат, концентрация HO_2 на 4–5 порядков превышает концентрацию радикалов OH, O и H. Последние эффективно поглощаются и в этих условиях (суммарное образование на ≈ 1 % превышает результирующее поглощение).

Радикалы OH реагируют в основном (≈ 100 %) с метаном в реакции $OH + CH_4 = H_2O + CH_3$, внося лишь небольшой вклад

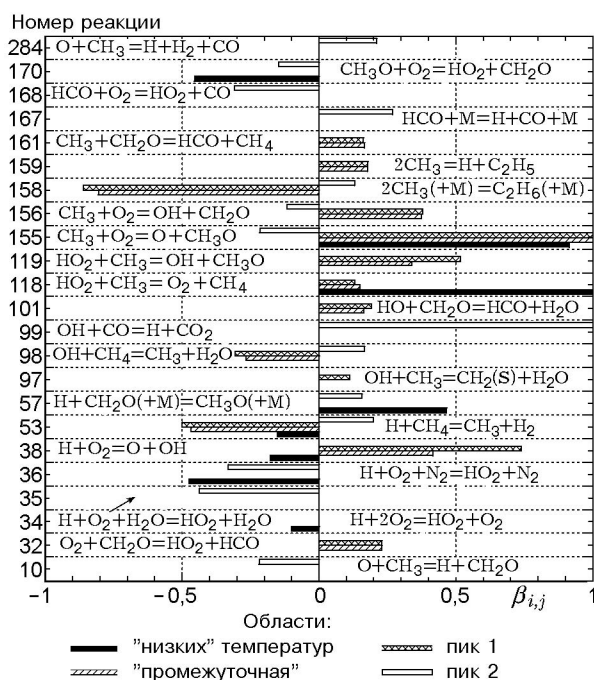


Рис. 5. Коэффициенты чувствительности концентрации H по отношению к константам скоростей реакций:

вклады не менее 10 %

(≈ 4 %) в распад CH_4 . Атомарный кислород весь расходуется на разложение метана по каналу $O + CH_4 = OH + CH_3$. Реакции с радикалами H протекают так, что разветвление цепей радикалов в реакции $H + O_2 = O + OH$ (17 %) фактически подавляется конкурирующим трехчастичным процессом $H + O_2 + N_2 = HO_2 + N_2$ (54 %). Данная ситуация сохраняется вплоть до температур $T_g \cong 1000 \div 1100$ К.

В таких низкотемпературных условиях доминирующим каналом разветвления цепей является реакция $CH_3 + O_2 = O + CH_3O$. Это подтверждается сильной положительной чувствительностью концентрации радикалов H по отношению к константе скорости данной реакции. На рис. 5 представлены результаты анализа чувствительности, проведенного для концентрации радикалов H в характерных областях волны. Коэффициенты чувствительности определялись по соотношениям $\beta_{i,j} = (\partial Z_i / \partial A_j) / (\max_j \partial Z_i / \partial A_j)$. Здесь Z_i — концентрации компонентов (или температура); A_j — предэкспоненциальные множители элементарных реакций. Анализ чувствительности является важным инструментом определения лимитирующих стадий кинетического меха-

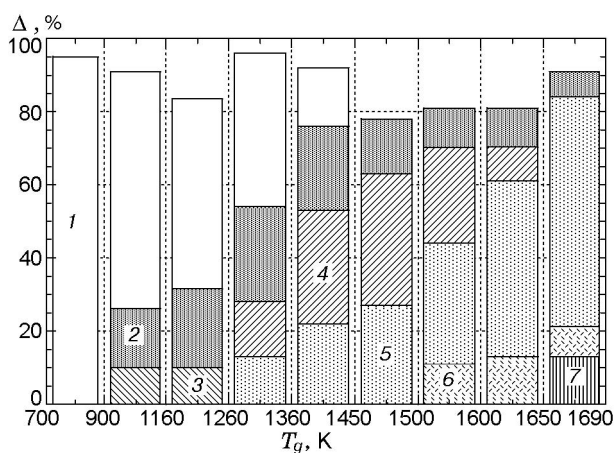


Рис. 6. Вклады основных каналов образования радикалов OH в зависимости от температуры смеси в волне ФГГ ($\Phi = 0,37$):

вклады не менее 10 %; 1 — $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$,
 2 — $\text{O} + \text{CH}_4 = \text{OH} + \text{CH}_3$, 3 — $\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M}) = 2\text{OH}(+\text{M})$,
 4 — $\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$, 5 — $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$,
 6 — $\text{H} + \text{HO}_2 = 2\text{OH}$, 7 — $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$

низма по принципу отбора каналов: «наиболее медленных среди последовательных и наиболее быстрых среди параллельных» [11].

Из рис. 5 видно, что наряду с реакцией 155 разветвления цепей сильная положительная чувствительность характерна также для «стартового» канала 118 распада метана и реакции 57 термического разложения CH_3O . Здесь и далее нумерация реакций соответствует данным интерпретатора CHEMKIN-II. Существенную отрицательную чувствительность имеют каналы 36 и 170, соответствующие реакции рекомбинации H в HO_2 и процессу окисления CH_3O молекулярным кислородом (конкурирующему с реакцией термического разложения CH_3O).

По мере увеличения температуры газа механизм доминирующих химических реакций качественно меняется. Изменения носят стадийный характер, соответствующий «переключению» с одного канала на другой, и определяются текущей температурой газа и концентрацией радикалов. Это отчетливо видно из рис. 6, где показаны основные каналы образования радикалов OH в зависимости от локальной температуры газа в волне (вплоть до ее максимального значения).

«Промежуточная» область в зоне предварительного подогрева

Из рис. 6 следует, что диапазону $T_g \cong$

$900 \div 1500$ К соответствует постепенное изменение механизма образования радикалов OH : с «низкотемпературного» канала ($\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$, $T_g \leq 900$ К) до «высокотемпературного» ($\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$, $T_g \geq 1500$ К). Этот температурный интервал можно назвать «промежуточной» областью. Отметим, что данная «промежуточная» область соответствует большей части зоны предварительного подогрева (вплоть до окончания последней).

Сразу за «низкотемпературной» областью ($T_g \cong 900 \div 1250$ К, рис. 6) заметный вклад (≈ 10 %) в образование радикалов OH начинает вносить реакция термического разложения $\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M}) = 2\text{OH}(+\text{M})$ (≈ 100 % поглощения H_2O_2). Перекись водорода при этом образуется (на ≈ 98 %) в реакции $\text{HO}_2 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, являющейся и основным каналом расходования радикалов HO_2 . Узкая температурная область действия этого канала образования радикалов OH обусловлена быстрым «переключением» поглощения радикалов HO_2 на канал $\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$ с ростом температуры (см. рис. 6). Реакция разветвления цепей радикалов $\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M}) = 2\text{OH}(+\text{M})$ может доминировать, если температуры в системе не превышают ≈ 1100 К (см., например, данные для двигателей внутреннего сгорания [12]). В условиях волны ФГГ этого не наблюдается ввиду достаточно быстрого «внешнего» нагрева газа каркасом до температур $T_g > 1100$ К. Распад метана в начале «промежуточной» области ($T_g \cong 900 \div 1250$ К) также претерпевает характерные изменения, связанные с увеличением вклада каналов с HO_2 . CH_3O становится одним из основных звеньев распада метана, что частично связано с увеличением отношения выхода продуктов реакции $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ в пользу CH_3O с ростом температуры. При этом отношение констант скоростей реакций k_{155}/k_{156} увеличивается с 0,05 (при $T_g = 900$ К) до 0,4 ($T_g = 1400$ К). Существенную роль играет и растущий вклад канала $\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$ в образование CH_3O .

Взаимодействие между основными радикалами можно проследить с помощью предложенной в [13] скелетной схемы. На рис. 7 показаны наиболее существенные каналы образования и поглощения основных радикалов (O , H , OH и HO_2) по интегрально-осредненным данным во всей зоне предварительного подогрева волны ФГГ. Например, обозначение +O соответствует элементарной обратимой реак-

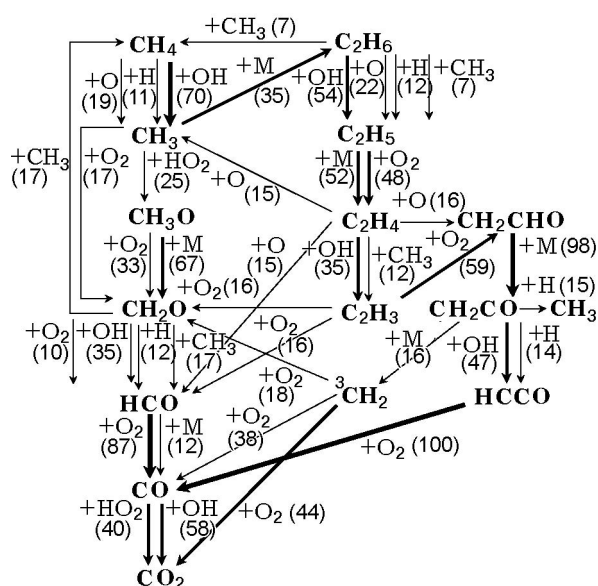


Рис. 8. Скелетная схема каналов окисления метана в зоне предварительного подогрева волны ФГГ ($\Phi = 0,37$):

вклады не менее 10 %; \leftarrow менее 40 %, \leftarrow 40 ÷ 70 %; \leftarrow более 70 %

ная часть углеводородов CH_4 , CH_2O , C_2H_6 и CH_2CO окисляется в каналах с радикалами OH . Распад CH_3O , C_2H_5 , CH_2CHO проходит в основном путем термического разложения (при этом конкурирующие каналы с O_2 также вносят заметный вклад, см. рис. 8). Окисление HCO , C_2H_4 , C_2H_3 и триплетного метила $^3\text{CH}_2$ осуществляется практически исключительно молекулярным кислородом.

Анализ чувствительности показал, что лимитирующими стадиями для образования радикалов H в «промежуточной» области (по данным в точке $T_g = T_s$), за исключением реакции 155 разветвления цепей, будут совсем другие реакции, чем в «низкотемпературной» области (см. рис. 5). Характерно наличие сильной отрицательной чувствительности от реакции 158 рекомбинации CH_3 в C_2H_6 , так как это конкурирующая с каналом 119 реакция. Значительна положительная чувствительность от реакции 119, что соответствует «переключению» на этот канал образования CH_3O (основного источника H), а также от реакции 38. Реакция 53 ($\text{H} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2$) имеет сильную отрицательную чувствительность, являясь одним из основных каналов поглощения радикалов H . Реакция 98 ($\text{OH} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) характе-

ризуется значительной отрицательной чувствительностью (несмотря на основной вклад в тепловыделение), поскольку она потребляет радикалы OH , а реакции с последними дают значительный вклад в образование радикалов H . Показательно исчезновение чувствительности от реакций рекомбинации H в HO_2 , поскольку они уже несущественны в этой области, а также от реакции 57 термического разложения CH_3O , которая протекает очень быстро при температурах, характерных для «промежуточной» области, и поэтому уже не является лимитирующей.

Область «высоких» температур

Экзотермический пик 1. Конец зоны предварительного подогрева в волне ФГГ (условие $T_g \cong T_s$) характеризуется началом резкого роста тепловыделения. Саморазогрев смеси приводит к тому, что температура газа превышает T_s и достигает максимального значения в области экзотермического пика 1 (см. рис. 3). По мере быстрого окисления метана радикалы H высвобождаются для участия в реакции $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$, увеличивая концентрацию радикалов OH , что, в свою очередь, вызывает дальнейший лавинообразный распад метана в реакции $\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Эта «высокотемпературная» область волны характеризуется доминированием реакции разветвления цепей $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ в образовании радикалов. Данная реакция вносит основной вклад (более 50 %) в образование радикалов OH и потребляет большую часть (≈ 60 %) радикалов H . Заметные вклады в образование радикалов OH дают также цепные реакции $\text{H} + \text{HO}_2 = 2\text{OH}$ (11 %), $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$ (7 %), $\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$ (11 %) и канал $\text{O} + \text{CH}_4 = \text{OH} + \text{CH}_3$ (9 %).

Динамика образования радикалов представлена на рис. 9. Отличительным признаком данной зоны является то, что большая часть радикалов H образуется в результате окисления H_2 (27 %), CO (13 %), CH_3 в реакции $\text{O} + \text{CH}_3 = \text{H} + \text{H}_2 + \text{CO}$ (11 %) и путем термического разложения CH_3O (9 %), HCO (6 %). Атомарный кислород образуется (≈ 94 %) в реакции $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$. Концентрация радикалов HO_2 падает примерно на порядок (см. рис. 2) в результате рекомбинации с радикалами H , OH и O , находящимися в относительном избытке, а также в результате поглощения в реакции окисления CH_3 . Окись углерода образу-

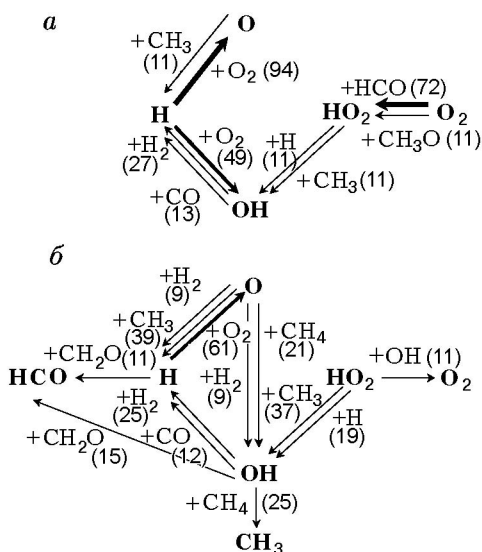


Рис. 9. Скелетная схема каналов образования (а) и поглощения (б) основных радикалов в области экзотермического пика 1 волны ФГГ ($\Phi = 0,37$):

← менее 40 %, ← 40 ÷ 70 %; ← более 70 %

ется главным образом в реакциях $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$ (48 %), $\text{O} + \text{CH}_3 = \text{H} + \text{H}_2 + \text{CO}$ (15 %) и $\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ (12 %).

В экзотермическом пике 1 происходит практически полное окисление всех углеводов до CO и молекулярного водорода в реакциях $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$ (76 %) и $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$ (24 %). Отметим, что H_2 образуется в реакциях $\text{H} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2$ (32 %), $\text{H} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2$ (25 %) и $\text{O} + \text{CH}_3 = \text{H} + \text{H}_2 + \text{CO}$ (23 %). Схема окисления метана представлена на рис. 10. Для окисления метана характерно резкое снижение до незначительного уровня (≈ 8 %) рекомбинации CH_3 в C_2H_6 (а также CH_3 с C_2H_6 и C_2H_4). В результате каналы C_2 окисления метана вносят пренебрежимо малый вклад.

Высокие концентрации радикалов OH , O и H существенно меняют картину окисления углеводов. Заметное отличие от «промежуточной» области состоит в возрастании вкладов каналов «быстрого» окисления CH_3 в CO в реакциях $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{H} + \text{H}_2 + \text{CO}$ (15 %) и $\text{CH}_3 + \text{OH} = {}^1\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (18 %) вследствие относительного избытка радикалов OH и O . Последняя реакция приводит к образованию заметного количества электронно-возбужденного синглетного метилена (${}^1\text{CH}_2$), который частично окисляется до CO (42 %), а также пере-

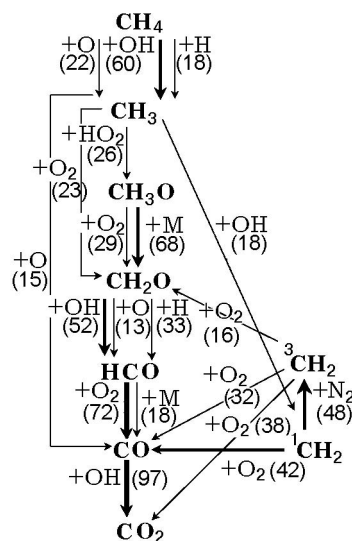


Рис. 10. Скелетная схема каналов окисления метана в области экзотермического пика 1 волны ФГГ ($\Phi = 0,37$):

вклады не менее 10 %; ← менее 40 %, ← 40 ÷ 70 %; ← более 70 %

ходит в основное состояние ${}^3\text{CH}_2$ в результате термической релаксации с N_2 (48 %). Триплетный метилен (${}^3\text{CH}_2$) окисляется до CH_2O , CO_2 и CO молекулярным кислородом (см. рис. 10).

Анализ чувствительности в точке максимальных значений коэффициентов показал, что лимитирующими стадиями являются фактически те же реакции, что и для «промежуточной» зоны (см. рис. 5). При этом «лимитируют» реакции, определяющие образование и поглощение основных радикалов H , O , OH и HO_2 (а не углеводов, например). Так, реакцию 158 рекомбинации CH_3 , имеющую очень сильную отрицательную чувствительность, по-видимому, следует интерпретировать как канал, конкурирующий с цепными реакциями CH_3 с HO_2 и O_2 .

Экзотермический пик 2. Рассматриваемая «высокотемпературная» область формируется в результате окисления CO радикалами OH в реакции $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$. В данной зоне концентрации всех углеводов незначительны, так как к началу этой зоны окисление всех углеводов, а также H_2 практически завершено (см. рис. 2, 3). В отсутствие углеводов концентрации радикалов OH , H и O достигают своих максимальных значений и активно участвуют в реакциях рекомбинации.

Кинетический анализ показывает, что ра-

дикалы OH образуются в реакциях разветвления цепей $O + H_2O = 2OH$ (32 %), $H + HO_2 = 2OH$ (31 %) и $H + O_2 = O + OH$ (16 %). В конечном итоге большая часть (70 %) радикалов OH идет на окисление CO до CO_2 , а остальные рекомбинируют с HO_2 . Реакция $CO + OH = CO_2 + H$ — доминирующей (≈ 90 %) источник радикалов H в экзотермическом пике 2. Атомарный водород в основном (≈ 50 %) рекомбинирует в трехчастичных процессах до HO_2 и участвует в реакциях разветвления цепей $H + HO_2 = 2OH$ (16 %) и $H + O_2 = O + OH$ (17 %). Последняя реакция по-прежнему доминирует (96 %) в образовании радикалов O, которые поглощаются в цепных реакциях $O + H_2O = 2OH$ (43 %), $O + HO_2 = OH + O_2$ (21 %) и в реакции рекомбинации $O + HO_2 = OH + O_2$ (33 %). Основным источником (≈ 90 %) радикалов HO_2 в данной области являются трехчастичные рекомбинационные процессы $H + O_2 + M = HO_2 + M$.

Результаты анализа чувствительности, представленные на рис. 5, в точке максимальной концентрации H согласуются с указанными выше особенностями экзотермического пика 2. Так, данная область характеризуется сильной положительной чувствительностью, обусловленной реакцией $CO + OH = CO_2 + H$ (основного источника радикалов H), значительной отрицательной чувствительностью от трехчастичных каналов рекомбинации 35 и 36, а также незначительной чувствительностью от реакции $H + O_2 = O + OH$.

В заключение отметим, что классификация областей на рис. 1 частично совпадает со схемой, полученной в [14] в результате построения асимптотической структуры стехиометрического метановоздушного пламени. В данной работе область предварительного подогрева смеси считается «химически инертной». Это является достаточно хорошим приближением для пламен в свободном пространстве, распространение которых можно представлять с точки зрения диффузии активных радикалов из высокотемпературной области. В условиях же волны ФГГ такой подход, по-видимому, неудовлетворителен, так как в этом случае существенную роль играет «внешний» нагрев газа каркасом. Последнее качественно соответствует задаче о зажигании газового потока раскаленной поверхностью [15]. При этом происходит постепенное увеличение количества радикалов с ростом температуры газа. В этом случае, естественно, зону предварительного под-

грева в волне ФГГ принципиально нельзя считать химически инертной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Babkin V. S. Filtrational combustion of gases // Pure Appl. Chem. 1993. V. 65. P. 335–344.
2. Hoffman J. G., Echigo R., Yoshida H., Tada S. Experimental study on combustion in a porous media with a reciprocating flow system // Combust. Flame. 1997. V. 111. P. 32–46.
3. Hsu P. F., Matthews R. D. The necessity of using detailed kinetics in models for premixed combustion within porous media // Combust. Flame. 1993. V. 93. P. 457–466.
4. Howell J. R., Hall M. J., Ellzey J. L. Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media // Prog. Ener. Combust. Sci. 1996. V. 22. P. 121–145.
5. Kennedy L. A., Binnie J. P., Drayton M. K., et al. Chemical structures of filtration combustion waves in a porous media // The 27th Symp. (Intern.) on Combustion: WIP Abstracts. Pittsburgh, 1998. P. 403.
6. Henneke M. R., Ellzey J. L. Modeling of filtration combustion waves in porous media // Combust. Flame. 1999. V. 117. P. 832–840.
7. Kennedy L. A., Binnie J. P., Saveliev A. V., et al. Chemical structures of methane-air filtration combustion waves for fuel-lean and fuel-rich conditions // The 28th Symp. (Intern.) on Combustion: Abstracts of Contributed Papers. Pittsburgh, 2000. P. 208.
8. Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., et al. GRI-Mech 3.0, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
9. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., and Miller J. A. A Fortran package for the analysis of gas-phase chemical kinetics // Sandia Report SAND85-8240 UC-401. 1985.
10. Футько С. И. Влияние кинетических свойств смеси на микрохарактеристики волн фильтрационного горения газов // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 1. С. 15–27.
11. Warnatz J. Resolution of gas phase and surface combustion chemistry into elementary reactions // 24th (Intern.) Symp. on Combustion. Pittsburgh, 1992. P. 553–579.
12. Esser C., Mass U., Warnatz J. Chemistry of the combustion of higher hydrocarbons and its relation to engine knock // Proc. of the 1st (Intern.) Symp. on Diagnostics and Modelling of Combustion in Reciprocating Engines. Tokyo, 1985. P. 335.
13. Futko S. I., Saveliev A. V., Kennedy L. A., Zhdanok S. A. Reaction path analysis of the structure of rich methane-air filtration combustion wave // 3rd Intern. School-Seminar. Modern Problems of Combustion and its Applications. Minsk, 1999. P. 31–35.

14. **Peters N., Williams F. A.** The asymptotic structure of stoichiometric methane-air flames // *Combust. Flame*. 1987. V. 68. P. 185–207.
15. **Лаевский Ю. М., Бабкин В. С.** Фильтрационное горение газов // *Распространение тепловых волн в гетерогенных средах*. Новосибирск: Наука, 1988. С. 118–120.

*Поступила в редакцию 28/II 2001 г.,
в окончательном варианте — 19/VIII 2002 г.*
