

## О ПРИРОДЕ СВЕРХАДИАБАТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР В БОГАТЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ

В. В. Замашиков, И. Г. Намятов, В. А. Бунев, В. С. Бабкин

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

Численно исследовано распространение плоского ламинарного пламени. Показано, что в богатых гомогенных смесях пропан — воздух и метан — воздух максимальная температура пламени превышает термодинамически равновесную. Степень сверхадиабатичности зависит от концентрации топлива в смеси с воздухом. Показано, что явление сверхадиабатичности богатых пламен углеводородов обусловлено диффузией водорода из зоны реакции в зону подогрева и его преимущественным (по сравнению с углеводородом) окислением. Полная энтальпия газа непостоянна по координате во фронте пламени и имеет максимум.

Ключевые слова: сверхадиабатичность газовых пламен, углеводородные пламена, диффузионные процессы в пламени, богатые пределы распространения пламени.

Явление концентрации энергии в волне горения имеет важное значение для теории горения и ее приложений [1]. В этой связи представляет интерес, как происходит концентрация энергии и как она влияет на скорость химической реакции и на процесс горения в целом. В [2] численным моделированием показано, что во фронте пламени богатых углеводородных пламен максимальная температура превышает адиабатическую. Явление сверхадиабатичности авторы работы [2] связывают с особенностями протекания химической реакции, следствием которых являются сверхравновесные концентрации  $H_2O$ . Однако, в чем конкретно выражаются эти особенности химической реакции, в [2] не сообщается.

В настоящей работе на основании анализа данных численного моделирования термохимической структуры зоны пламени показано, что сверхадиабатичность в пламенах богатых смесей углеводородов с воздухом обусловлена диффузионным потоком водорода и в меньшей степени метана из зоны химической реакции в зону подогрева, а также высокой реакционной способностью  $H_2$ , которые приводят к сверхравновесным значениям энтальпии, температуры и концентраций  $H_2O$ ,  $CH_4$  и незначительно  $CO_2$ .

Скорость распространения пламени в пропано- и метановоздушных смесях и его структурные характеристики рассчитывались

по методу [3, 4], кинетический механизм взят из [5]. Для расчетов пламени и равновесных состояний использовалась одна и та же кинетическая схема с базой данных термодинамических свойств частиц. В схеме использовались рекомендованные значения констант скоростей прямых реакций. Константы обратных реакций автоматически рассчитываются в программе с использованием выражения для константы равновесия, согласованного с описанием внутренней энергии частиц. Точность расчета задавалась величиной, характеризующей разницу между последней и предпоследней итерациями. Во всех наших расчетах эта величина принималась равной  $10^{-4}$ . Положению холодной границы соответствует координата  $-8$  см, положению горячей границы — координата  $+40$  см. Начало координат помещено в точку, где температура во фронте пламени равна  $400$  К.

Анализ данных расчета показал, что максимальная температура в пламени метана и пропана может существенно превышать равновесное значение. На рис. 1 приведен профиль температуры во фронте пламени для околопредельной смеси ( $10\%$   $C_3H_8$ +воздух) при начальной температуре  $298$  К и давлении  $0,1$  МПа. Видно, что максимальное значение температуры равно  $1496$  К, тогда как равновесное значение —  $1255$  К. Приближение к равновесному значению температуры происходит сверху и еще не завершается на расстоянии более  $20$  см. Зона основной реакции существенно короче ( $\approx 1$  см). После достижения температурой максимального значения в продуктах

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 03-03-32357).

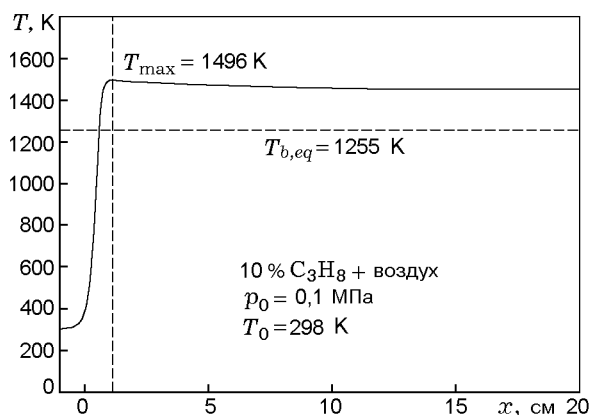


Рис. 1. Профиль температуры в пламени 10 %  $C_3H_8$  + воздух

продолжается накопление водорода с одновременным уменьшением концентрации воды. В точке с максимальной температурой объемная концентрация  $H_2$  равна 13,22 % (равновесное значение 24,65 %), воды — 10,48 % (в равновесии — 3,69 %),  $CO$  — 13,96 % (в равновесии — 19,43 %),  $CO_2$  — 2,28 % (в равновесии — 1,83 %). Концентрации  $CH_4$  и  $C_2H_2$  равны соответственно 1,19 и 0,13 % (в равновесном состоянии эти компоненты отсутствуют). Исходный пропан полностью расходуется на ранних стадиях. В точке с максимальной температурой его концентрация составляет уже  $10^{-8}$  мольной доли. В зоне после максимума температуры концентрации  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  и  $C_2H_2$  изменяются при участии  $CH_4$  и  $C_2H_2$  в реакциях с  $H_2O$  и  $CO_2$  с образованием  $H_2$  и  $CO$  с суммарным эндотермическим эффектом. Такими брутто-реакциями могут быть следующие:  $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$  с эндотермическим эффектом 5,84 кДж/(г смеси) (основная для предельной смеси пропана с воздухом) и  $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$  с эндотермическим эффектом 4,11 кДж/(г смеси).

На рис. 2 приведены профили относительных концентраций участников реакции в зоне пламени богатой пропановоздушной смеси. Для пропана нормирование проводилось по начальной концентрации пропана, для метана и атома водорода — по их максимальному значению в зоне реакции, для остальных компонентов — по их равновесному значению. Из рисунка видно, что скорости накопления  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  и расходования  $C_3H_8$  максимальны вблизи координаты  $x = 5$  мм. Однако высокие концентрации  $H_2O$  и особенно  $H_2$  появляются

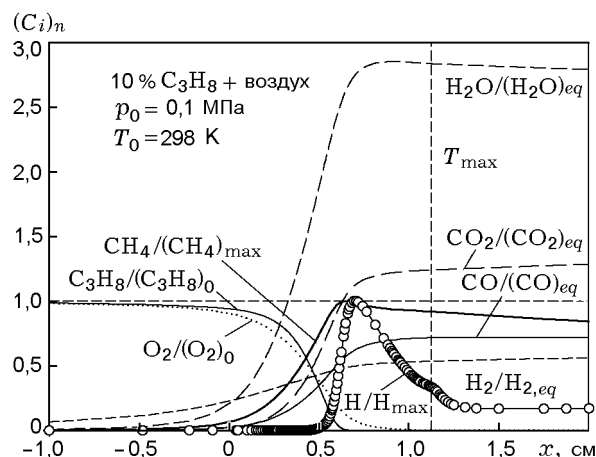


Рис. 2. Профили относительных концентраций компонентов в пламени 10 %  $C_3H_8$  + воздух

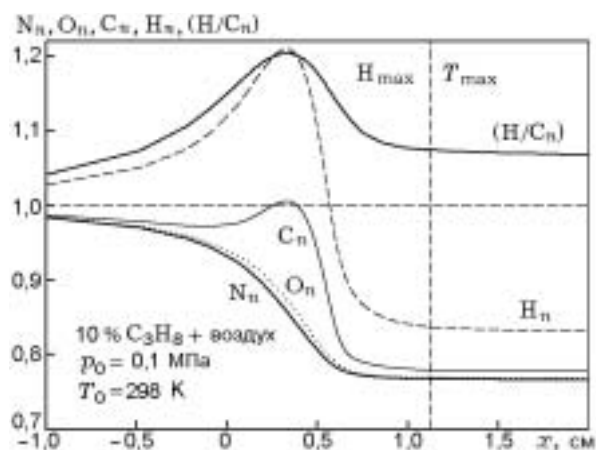


Рис. 3. Распределение относительных количеств атомов  $N_n$ ,  $O_n$ ,  $H_n$ ,  $C_n$  и величины  $(H/C)_n$  в пламени 10 %  $C_3H_8$  + воздух

существенно раньше, при  $x = -(5 \div 10)$  мм, и раньше, чем достигается максимальная скорость накопления радикала  $H$  ( $x = 8$  мм). Эти факты свидетельствуют о большом диффузионном потоке водорода и его предпочтительной (по отношению к углеродсодержащим соединениям) реакции с кислородом с образованием воды в предпламенной зоне. Судя по максимальному градиенту, диффузия  $H_2$  происходит непосредственно из зоны реакции в пламени.

Если существует значительный диффузионный поток  $H_2$ , он должен привести к пространственному изменению величины  $(H/C)_n$ , где  $H$  и  $C$  — общее количество атомов водо-

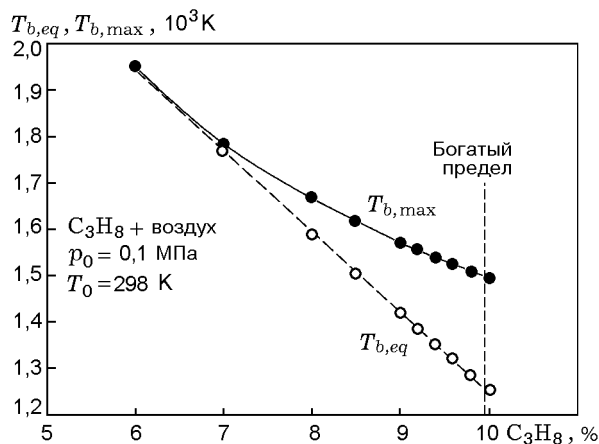


Рис. 4. Зависимость  $T_{b,eq}$  и  $T_{b,max}$  от концентрации пропана в пламени  $C_3H_8$  + воздух

рода и углерода во всех компонентах смеси. Действительно, как видно из рис. 3, в исходной смеси  $(H/C)_n = 1$ , а вблизи  $x = 3$  мм достигается максимальное значение 1,204. Снижение уровня  $(H/C)_n$  в продуктах реакции происходит медленно и равновесное значение  $(H/C)_n = 1$  не достигается даже на расстоянии 100 см от зоны основной реакции. Таким образом, распределение  $(H/C)_n$  подтверждает наличие больших количеств  $H_2$  и  $H_2O$  в предпламенной зоне, обусловленных диффузией наиболее легкого молекулярного компонента смеси  $H_2$  и его предпочтительной реакцией с кислородом с образованием  $H_2O$ . (Вкладом воды в величину  $(H/C)_n$  за счет ее диффузии из зоны реакции в пламени можно пренебречь из-за большого различия молекулярных масс  $H_2O$  и  $H_2$ .) Аналогичная, но менее выраженная ситуация наблюдается и для метана: из-за эффективной диффузии  $CH_4$  функция  $C_n(x)$  имеет максимум вблизи координаты  $x = 3$  мм (см. рис. 3). Что касается относительного числа атомов  $H_n$ ,  $O_n$ ,  $C_n$  и  $N_n$ , то уменьшение  $N_n$  обусловлено увеличением общего числа молей. Вначале, когда реакция еще не идет, изменение числа атомов азота связано с увеличением общего числа молей за счет поступления в эту зону молекулярного водорода, затем — с изменением общего числа молей за счет реакции и диффузионных процессов. Общее количество атомов кислорода изменяется практически так же, как общее число атомов азота.

На рис. 4 приведены зависимости равно-

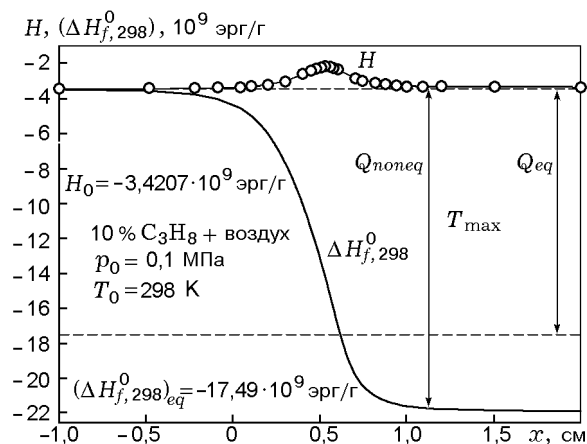


Рис. 5. Распределение полной энтальпии газовой смеси  $H$  и стандартной энтальпии образования смеси промежуточных продуктов  $\Delta H_{f,298}^0$  в зоне пламени 10 %  $C_3H_8$  + воздух

весной ( $T_{b,eq}$ ) и максимальной ( $T_{b,max}$ ) температур пламени от концентрации пропана в смеси с воздухом. Видно, что заметное превышение максимального значения температуры пламени над равновесным начинается в смеси, содержащей 7 % пропана. С увеличением концентрации пропана эта разница растет и достигает максимального значения 241 К на пределе распространения пламени. Для метановоздушных пламен сверхадиабатичность наблюдается для смесей с концентрацией метана выше 13 %. Аналогичная тенденция наблюдается в пламенах богатых смесей углеводородов с кислородом [2].

Обсуждаемые элементарные процессы в пламени пропана приводят к непостоянству полной (с учетом теплоты образования) энтальпии в волне горения. На рис. 5 показано изменение полной энтальпии по координате в зоне пламени для предельной смеси 10 %  $C_3H_8$  + воздух. Видно, что имеется избыток энтальпии с максимумом при  $x = 5$  мм и  $T \cong 1000$  К. Избыток энтальпии сохраняется до расстояния  $x = 11$  мм, где  $T = T_{b,max} = 1496$  К. Энтальпия достигает своего равновесного значения на больших расстояниях от основной зоны химической реакции. На этом же рисунке показано изменение стандартной энтальпии образования газовой смеси  $\Delta H_{f,298}^0$  по координате в зоне пламени. В точке с максимальной температурой пламени стандартная энтальпия образования равновесных продук-

тов  $(\Delta H_{f,298}^0)_{eq} = -17,49 \cdot 10^9$  эрг/г, что выше стандартной энтальпии образования неравновесных продуктов. Соответственно, тепловой эффект реакции ( $Q_{noneq}$ ), равный разности между энтальпией образования исходной смеси и стандартной энтальпией образования неравновесных продуктов в этой зоне реакции, больше теплового эффекта для равновесного случая ( $Q_{eq}$ ).

Гипотезу о причине сверхадиабатической температуры в богатых углеводородных пламенах, обусловленной диффузией водорода, по-видимому, впервые предложил А. И. Розловский. Согласно [6] «причина «сверхравновесного» расходования водорода, обгоняющего окисление углерода и его окиси, по-видимому, состоит в различии коэффициента диффузии и температуропроводности [7]. Заметные количества водорода диффундируют в окислительную зону, где, конкурируя с углеродсодержащими компонентами, окисляются быстрее их». Действительно, так как основным каналом образования воды является реакция  $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ , то скорость этой реакции становится зависимой от диффузии  $\text{H}_2$ , увеличиваясь пропорционально концентрации  $\text{H}_2$  в зоне реакции.

Однако в данном случае механизм сверхадиабатичности имеет существенное отличие от механизма концентрации энергии в волне горения по Я. Б. Зельдовичу [7]. Во-первых, Я. Б. Зельдович рассматривает не плоские, как в данном случае, а искривленные пламена, где при условии  $D > \alpha$  происходит увеличение температуры пламени на выпуклых участках фронта (здесь  $D$  и  $\alpha$  — коэффициенты диффузии недостающего компонента и температуропроводности смеси). Этот эффект также может наблюдаться в богатых пропановоздушных смесях. И действительно, он проявляется экспериментально, например, при низком значении числа Пекле на богатом пределе распространения пропановоздушного пламени [8]. Но при этом компонентом смеси, определяющим явление сверхадиабатичности, служит не топливо ( $\text{H}_2$ ), а окислитель ( $\text{O}_2$ ). Далее, если в механизме Зельдовича тепловой и диффузионный потоки направлены в разные стороны, то в данном случае их направления совпадают.

Наконец, в механизме Зельдовича в качестве диффундирующего недостающего компонента, как правило, рассматриваются исходные топливо или окислитель. В настоящей работе таким компонентом является продукт, возникающий в ходе реакции.

Таким образом, мы имеем дело с нетрадиционным механизмом концентрации энергии в волне горения. При этом не исключена возможность одновременной реализации обоих механизмов в реальных пламенах с «кумулятивным» эффектом явления сверхадиабатичности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **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.
2. **Lui F., Guo H., Smallwood G., Gulder O.** Numerical study of the super-adiabatic flame temperature phenomenon in hydrocarbon premix flames // 29th Intern. Symp. on Combustion: Abstr. Symp. Papers. 2002. P. 12.
3. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., and Miller J. A.** PREMIX. Sandia National Laboratories Report SAND85-8240.
4. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics. Sandia National Laboratories SAND 89-8009B.
5. **Konnov A. A.** Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5 <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>. 2000.
6. **Розловский А. И.** Тепловой режим горения богатых углеводородсодержащих смесей подкритического состава // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186, № 2. С. 373–376.
7. **Зельдович Я. Б.** Теория горения и детонации газов. М.: Изд-во АН СССР, 1944.
8. **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. 97–99.

*Поступила в редакцию 14/II 2003 г.,  
в окончательном варианте — 14/VII 2003 г.*