

**ДЕСТРУКЦИЯ АЛКАНОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗОНЕ
БУНЗЕНОВСКИХ АТМОСФЕРНЫХ ПЛАМЕН****Колесников Б.Я., Манжос В.К., Колесников А.Б.**

Институт проблем горения

Аннотация

В статье обсуждаются вопросы моделирования процессов превращения алканов в пламенах и сопоставления получаемых результатов с экспериментом. Критерием правильности выбора рассматриваемой модели для конкретных реальных условий обычно считается близость расчетных и экспериментальных результатов с наиболее часто используемыми интегральными параметрами: скоростью горения, температурой пламени, временем задержки воспламенения и т.п. Разброс результатов на 10% и даже более для ряда практических приложений часто считается вполне приемлемым. Более надежным следует считать сравнение результатов моделирования с реальной структурой пламени, прослеживание кинетики последовательного изменения исходных веществ, их превращение в промежуточные и конечные продукты. Тщательное выявление структуры пламени, особенно на начальных этапах, позволяет лучше понять происходящие процессы, а в дальнейшем осознанно ингибировать либо промотировать горение. Можно полагать, что ламинарные пламена Бунзеновского типа с предварительно смешанными составами, горящие при атмосферном давлении, с коэффициентом обогащения, граничащим со стехиометрией либо несколько богаче ее, дают более близкую к реальности картину химических превращений топлива и окислителя по сравнению с другими вариантами устройств горения и условиями осуществления процесса. Разработанные математические модели отличаются друг от друга, включают разное количество реакций, учитывают наиболее важные параметры горения. Но универсальной единой модели для всех условий горения нет. Современные вычислительные возможности еще не позволяют осуществлять полный учет всех частиц, реакций, параметров горения смесей. Поэтому упрощенные модели, основанные на относительно небольшом числе реакций и частиц, хотя и дают результаты быстрее, но с меньшей точностью. Во всех моделях первичные реакции включают, прежде всего, деструкцию молекул топлива. Далее, в зависимости от содержания топлива, осколки его молекул в бедных смесях могут претерпевать последующее дробление с образованием ряда промежуточных и конечных веществ, либо – в богатых смесях – рост и объединение частиц вплоть до циклических, ароматических соединений, углеродных агломератов различной структуры и твердых частиц сажи. В процессах участвуют атомы Н, О и радикалы ОН, НО₂, R, RO, RO₂ и др. Наиболее интересным фактом для несажистых пламен длинноцепочечных углеводородов, начиная с бутана и далее, представляется отсутствие в зоне превращения промежуточных частиц с числом атомов углерода более 3. Можно предположить, что на начальных этапах при активном участии атомов и молекул кислорода происходит образование неустойчивых промежуточных циклических кислородсодержащих структур из 5-6 атомов, которые быстро превращаются в более мелкие структуры при разрыве связей. В случае богатых смесей при дефиците кислорода циклизация осуществляется при участии ацетилена и аналогичных частиц, образуя бензольные производные, другие углеродные образования, частицы сажи.

Ключевые слова: углеводороды, горение, пламя, структура пламени, моделирование

Совокупность полученных экспериментальных данных и результатов моделирования детальной химической кинетики за последние десятилетия позволяет по-новому оценивать значимость известных реакционных схем и маршрутов реакций превращения топливных углеводородов в ходе их сгорания без образования сажи. Практически все исследователи сходятся на том, что молекулы углеводородов с числом атомов углерода в цепочке, большим или равным 3, в начальных стадиях горения деструктируют до C₁-C₃-осколков, которые,

как полагают, после достижения достаточно высоких температур сгорают в пламенах в виде смеси СО + Н₂ до конечных продуктов. Очевидно, что классический механизм сгорания этой смеси с учетом присутствия НСНО должен входить в качестве основной составляющей в общий механизм горения углеводородов [1, 2].

В работе [3, с. 247] автор, подробно анализируя процесс окисления водорода, говорит о его поразительной «универсальности». В зависимости от начальной температуры и сте-

хиометрии ведущий механизм может быть цепно-тепловым, цепным разветвленным, цепным неразветвленным и даже нецепным (тепловым). В зависимости же от начального давления может иметь гомогенный либо гомогенно-гетерогенный характер. В зависимости от начальных температур и давления может проявлять один, два, три и даже четыре предела самовоспламенения. Отмечая то, что в оригинальной литературе имеется более 3000 источников по окислению водорода (по состоянию на 1982 г.), и что данный процесс исключительно важен для теории горения, автор делает вывод: «Этот процесс – один из наиболее плохо изученных, и по-прежнему требует к себе пристального внимания, как теоретиков, так и экспериментаторов». В обзоре состояния проблемы кинетики горения водорода [4] также указывается, что здесь до сих пор остаются неопределенности, которые требуют дальнейших исследований.

Одна из более поздних работ [5] посвящена экспериментальным измерениям массовых скоростей горения смесей $H_2/CO/O_2$ /разбавитель при высоких давлениях в широком диапазоне условий (эквивалентные соотношения от 0,85 до 2,5; температуры пламен от 1500 до 1800 К; давления от 1 до 25 атмосфер; доля CO от 0 до 0,9; различные концентрации разбавителей - He, Ar и CO_2). Обнаружилась отрицательная зависимость измеренных скоростей горения от давления, причем ни одна из известных в литературе моделей не могла предсказать подобную зависимость. Этот результат оказался настолько неожиданным, что опубликованной статье был предпослан редакционный комментарий [6], в котором говорилось: «Подобные этим результаты являются доказательством сложности детальной химической кинетики реагирующих систем и нынешнего неточного понимания даже самых основ явлений горения».

По нашему мнению, одной из наиболее важных причин наблюдавшихся расхождений между моделированием и экспериментами, как для простых систем, так и для более сложных углеводородных топлив является пренебрежение в кинетических моделях горения влиянием давления на реакционные схемы и маршруты реакций превращения молекул. Не следует забывать, что большинство разработанных кинетических моделей горения углеводородов основано на экспериментах по изучению структур пламен, горящих при давлениях ниже ат-

мосферного. Однако большинство практических приложений осуществляется при атмосферном и более высоких давлениях, т.е. выше третьего предела воспламенения. Третий предел, как известно [7], имеет цепочно-тепловую природу, причем решающую роль в горении водорода и углеводородов при атмосферном и более высоких давлениях играет положительное взаимодействие цепей, в ходе которого малоактивные (на втором пределе) радикалы HO_2 превращаются в активные радикалы OH с высоким экзотермическим эффектом. При этом, конечно, возрастают скорости обрыва цепей, обусловленные тройными столкновениями, а также в процесс вовлекаются такие реакции, которыми при моделировании химической кинетики горения чаще всего пренебрегают.

В качестве топлива здесь мы рассматриваем углеводороды, как наиболее широко используемый класс горючих материалов. Более простые модельные системы (водорода, оксида углерода, формальдегида, которые являются промежуточными в пламенах углеводородов) подробно проанализированы в работах Варнатца [2], Фристрона [8], Диксон-Льюиса [9]. Переход от метана к последующим гомологам алифатических неразветвленных углеводородов Фристром [8] учитывает лишь в форме первоначальных реакций дробления, сводя механизм к общей системе H/C/O. Частицы C_2 в пламени метана образуются при рекомбинации радикалов CH_3 . А для углеводородов от C_5 до C_8 указывается общий начальный этап с образованием C_3H_6 и метильных радикалов CH_3 . Включение в этот перечень непредельных углеводородов с двойной и тройной связями (этилен и ацетилен) необходимо, поскольку такие продукты образуются в волне горения. Фактически Фристром подробно не обсуждает возможные начальные стадии деструкции молекул углеводородов тяжелее этана. Такой подход обусловлен тем, что параметры горения разных линейных углеводородов (например, скорости горения) близки. Но поскольку в реальных топливных смесях возможно наличие изомерных алканов, это также требует их детального рассмотрения, как при моделировании, так и в экспериментальных исследованиях, например, [10, 11]. В некоторых случаях необходимо рассматривать также превращения ароматических углеводородов, которые могут образовываться в богатых пламенах.

Нам представляется, что сравнение результатов расчетов по любой модели с единственной экспериментальной интегральной характеристикой, такой как нормальная или массовая скорость горения, температура пламени и др., еще не является вполне достаточным доказательством полной предсказательной эффективности предлагаемой модели. Обычно многостадийные процессы лимитируются несколькими медленными реакциями. И в таком случае последовательность быстрых реакций процесса не всегда учитывается надлежащим образом. Результаты вычислений по соответствующим моделям необходимо сравнивать с экспериментально найденной структурой пламени по отношению к исходным, промежуточным, конечным веществам, радикалам, ионам и активным частицам. Выявление кинетики последовательного поведения реагирующих частиц имеет существенное значение для подбора способов влияния на процесс изменением соотношения топливо/окислитель, исходной температуры, давления, концентрации, введения ингибиторов либо промоторов. Подобный подход применен, например, в [12] в ходе изучения горения метана при различных давлениях и соотношениях топливо-окислитель на горелках плоского пламени.

Делая упор на исследование Бунзеновских пламен предварительно перемешанных смесей, мы считаем, что они реально отражают внутренние взаимодействия, аналогичные процессам в свободно распространяющейся волне горения по смеси. В такой системе процесс превращения можно представить в одномерном приближении, что удобнее для математического моделирования. Усложнение геометрии формирования пламени, условий подвода отдельных компонентов, турбулентность, разнонаправленная диффузия и др. в данном случае не требуют дополнительного рассмотрения. Результаты исследований на горелках плоского пламени обычно сопоставляют с полученными на Бунзеновских горелках. Но, как правило, при этом из рассмотрения молчаливо опускается возможное влияние матрицы горелки на начальные стадии процесса. Учитываются, естественно, лишь реакции, протекающие выше матрицы. В Бунзеновских пламенах зона, подобная зоне, находящейся непосредственно над матрицей для плоских пламен, расположена только у краев горелки, где происходит стабилизация пламени. Поэтому

горелка на расположенные значительно дальше от нее области горения влияние не оказывает. Измерения же обычно проводят именно в удаленной зоне, где исключается влияние краев.

С точки зрения кинетики химических превращений наибольший интерес представляет неширокая холодная область фронта пламени вплоть до зоны свечения. В этой области топливо практически полностью преобразуется в промежуточные и частично конечные продукты. Расположенная вслед за зоной свечения зона догорания имеет большую протяженность, меньшее число компонентов и более простую кинетику. Именно поэтому введение ингибирующих и промотирующих добавок способно эффективнее воздействовать как раз на начальных этапах в холодной зоне. Влияние добавок в зоне догорания, скорее всего, будет слабее.

За последние годы существенно выросли вычислительные возможности. Публикуются многочисленные результаты автоматизированного подбора в процессах горения разных реакций и участвующих частиц. При моделировании окисления углеводородов, которое по химической сути сопоставимо с процессами в пламени, автоматизированное генерирование «первичной» модели, например, для *n*-гептана [13] включало 456 частиц (338 радикалов, 118 молекул) и 1953 реакции. Учет температурных факторов позволил уменьшить количество первичных реакций почти в 27 раз. Анализ результатов по температуре указывает на наличие нижнего предела, составляющего около ~1100 К, перехода к «высокотемпературному» механизму. Для *n*-гексадекана [14] механизм включал уже 1200 частиц и 7000 реакций.

Аналогичные подходы к моделированию механизма горения углеводородов рассматриваются до сих пор. Исследования, например, [15-18] включают возможности автоматического генерирования реакций для *n*-гептана, *n*-декана, *n*-додекана, *n*-пропилциклогексана, изооктана преимущественно для высокотемпературного процесса. Количество частиц и реакций включает несколько сотен частиц и несколько тысяч реакций. Проверка предложенных моделей осуществлялась сравнением расчетов с экспериментальными временами воспламенения и скоростями горения, что необходимо для изучения процессов в двигателях. Но упование на численные расчеты, как на единственный вариант доказательства верно-

сти кинетических факторов, не всегда оправдано из-за наличия ряда неопределенностей.

Упрощение полного механизма для сокращения времени вычислений и достижения быстрого практического результата подразумевает обычно следующий подход. Предельное упрощение означает глобальную реакцию (одну или небольшое их количество); «конструктивное» упрощение означает переход к механизму, включающему наиболее важные реакции в данных условиях. Создание же максимально полной модели с участием всех частиц и реакций, по логике вещей, должно давать возможность использовать ее для любых случаев и любых условий. На практике, однако, получается, что каждая группа исследователей разрабатывает свою конкретную модель и фактически «подгоняет» ее для изучаемых конкретных условий.

Еще один фактор, который не всегда учитывается в моделях, – это присутствие в горючей смеси инертного разбавителя. Для удобства интерпретации и простоты анализа в экспериментах берут аргон. Он, действительно, ведет себя в этих условиях инертно. При

горении топлива в воздухе необходим учет реакций с участием молекул азота, количество которого в смеси велико. В отличие от аргона азот в пламени способен вступать в реакции. Возникающие частицы могут в разных зонах пламени приводить к торможению, либо к ускорению некоторых реакций, а на практике приводить к образованию опасных для здоровья оксидов азота. Кроме того, в воздухе имеется диоксид углерода. Хотя он в данной системе представляет конечный продукт, но в присутствии активных частиц также способен участвовать в реакциях не только как инертная частица.

При рассмотрении соотношения топливо/окислитель очевидна необходимость изменения механизма от деструкции молекул топлива в бедных смесях и превращения осколков в промежуточные и конечные продукты – до объединения и роста размера частиц в богатых пламенах в ходе образования, например, бензола, полициклических ароматических соединений и частиц сажи [19]. Это хорошо видно из серии фотографий пламени с разными коэффициентами стехиометрии.

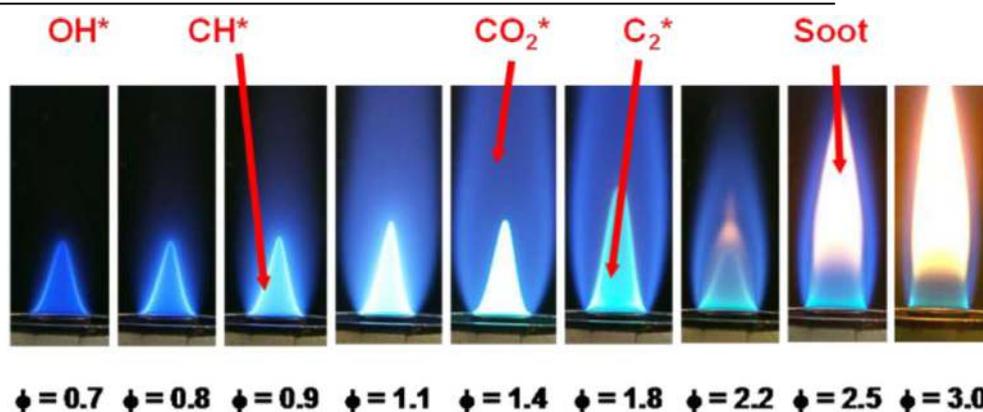


Рис. 1 – Пламена с разными коэффициентами стехиометрии [20]

Пока нет однозначного представления, чем определяется такое изменение: только ли соотношением топливо/окислитель, отношением C/H в топливе, наличием двойных либо тройных связей, давлением, температурой. Естественно считать, что определенные факторы эффективно действуют по своим схемам реакций. На каком-то этапе наиболее важными оказываются одни факторы, на другом – другие. Общий результат проявляется в зависимости от условий горения.

Несмотря на большое количество исследований до сих пор подробно не выяснены процессы окислительной деструкции углево-

дородов, происходящие в низкотемпературной зоне пламен. В ней при температурах, близких к исходной или несколько превышающих ее, уже происходит первоначальное дробление молекул топлива линейных алканов до C₁-, C₂- и C₃-осколков. В этом процессе активное участие принимают частицы с кислородом (OH, HO₂, RO₂ и др.). Их образование возможно при взаимодействии диффундирующих из горячей зоны атомов H с кислородом и молекулами топлива. В горячей зоне концентрация атомов H сверхравновесна. И диффузия атомов H, в отличие от других активных частиц в этой зоне, значительно больше. Иные пути появле-

ния таких частиц с кислородом в низкотемпературной области невозможны. Далее же получающиеся соединения принимают участие в последующих реакциях с дроблением до более мелких частиц, которые переходят в горячую зону.

Если предположить, что молекулы длинных углеводородов способны разрываться только по краям, тогда в продуктах следовало бы ожидать появление последовательного ряда осколков, начиная от исходного углеводорода. Но подобных частиц в изученных пламенах не обнаружено. Если считать, что разрыв более вероятен лишь по центральным связям, то при подобном разрыве C_7-C_8 – углеводороды тоже способны дать частицы с цепочками C_4 , углеводороды C_9-C_{10} дадут с цепочками C_4-C_5 , а углеводороды $C_{11}-C_{12}$ дадут частицы с цепочками атомов углерода C_5-C_6 . Следовательно, и в этом случае появлялись бы осколочные частицы с цепочками из атомов углерода более трех. Но такие продукты в предпламенной зоне несажистых пламен не регистрировались. Действительно, для изученных Бунзеновских атмосферных пламен метана [21] наличие частиц с двумя атомами углерода (C_2H_4 и C_2H_2) во фронте пламени вполне объяснимо в результате рекомбинации радикалов CH_3 . Это отражено в общепринятой модели превращений. Но в пламенах пропана [22] фиксируются только частицы максимально с тремя атомами углерода (C_3H_6). Для последующих углеводородов (пентана [23], изопентана [10], гексана [24], гексена [25]) более тяжелые осколочные частицы не регистрируются: только C_1 , C_2 и C_3 . Получается, что в низкотемпературной зоне пламен углеводородов протекают, в основном, реакции именно такого распада.

Даже в предварительно изученных нами пламенах более длинных углеводородов (изооктана (2,2,4-триметилпентана), н-нонана и н-декана) в тех же условиях высокомолекулярные осколки не регистрируются. Во фронте этих пламен сохраняются установленные ранее общие закономерности расхода топлива и окислителя, появление промежуточных и конечных продуктов. Характер профиля температуры тоже схож. Каких-то существенных отличий между структурами в данных пламенах и ранее исследованных пламенах более легких углеводородов нами не обнаружено. Такое поведение, по аналогии со скоростями горения, тоже приводит к выводу о схожести

процессов превращений и структуры низкотемпературной зоны пламен углеводородов.

Подобный вид деструкции алканов может быть объяснен тем, что молекулы линейных углеводородов, не являющиеся, строго говоря, линейными цепочками, представляют собой в газовой фазе некие компактные пространственные образования (например, типа глобул). При взаимодействии получающихся в низкотемпературной зоне радикалов углеводородов с молекулами кислорода или кислородсодержащими частицами возникает неустойчивая циклическая структура. Чаще всего «устойчивыми» образованиями оказываются 5-, 6-членные циклы. Разрыв связей в подобной частице возможен в любом месте, но оптимальными оказываются частицы с числом атомов углерода не более 3. Как это происходит в действительности и почему образуется именно такой набор осколков, пока не известно. Подобный вариант распада молекул длинных углеводородов в пламени рассматривал в общей форме и Фристром [8].

Отметим также еще, что область голубого свечения в пламени алканов определяется излучением мелких частиц C_2^* , CH^* и CN^* (так называемые полосы Свана), даже более мелких, чем частицы C_1-C_3 . Образование сажи фиксируется выше этой области. Данный факт может говорить о том, что циклизация и полимеризация идут первоначально из мелких частиц, а не сразу путем укрупнения исходных. Хотя в работе [11] отмечается, что при пониженных давлениях для богатых пламен, в которых появляется бензол, его образование включает наличие частиц с числом атомов углерода не только 3, но 4, 5 и 6 (C_3H_6 , C_6H_8 , C_5H , n- C_3H_4 , i- C_4H_9 , i- C_4H_5). В [26] рассмотрены возможные механизмы образования полициклических ароматических структур, фуллеренов, графенов и сажи при горении углеводородов в режиме холодных пламен в зависимости от ряда факторов в пламени: давления, температуры, электрического поля и др.

Поскольку в низкотемпературной части пламени содержание кислорода велико, то ряд исследователей предполагает, что здесь образуются частицы не только с одним либо двумя атомами кислорода (RO и RO_2), но даже большим. Образование таких частиц и продуктов их изомеризации установлено в процессах окисления. По результатам Блин-Симианд с сотр. [27] для додекана обнаружены частицы с атомами кислорода с массами более 200. Кис-

лород связывается с радикалами из исходного углеводорода, в результате образуются гидроксипероксиды (либо соединения с одной, двумя, тремя и более карбонильными группами). Далее они способны изомеризоваться с переходом в ряд других радикалов и соединений с кислородом (например, гидропероксиды, кислоты). Необходимо особо указать, что соединения с одним, двумя, тремя и более атомами кислорода образуются при температурах от ~400 К и выше. Однако определенные сомнения вызывает факт, что газохроматографический анализ, проводимый в течение почти 50 минут с момента отбора пробы, четко фиксирует наличие в ней подобных соединений. Ведь в таком случае достаточно активные соединения, а тем более радикалы, уже давно бы прореагировали, что, скорее всего, и происходит в пламени либо даже в самой системе отбора и анализа проб, хотя авторы стремились это учесть. Второй момент, требующий дополнительного выяснения, – масс-спектральный анализ. Необходимо уточнить способ калибровки чувствительности таких радикалов в приборе, а также доказательство присутствия именно таких форм, а не их изомеров. Поэтому прямой перенос схемы предполагаемых процессов при окислении молекул алканов на низкотемпературную зону их пламен требует дополнительных исследований.

Ряд последних работ обзорного характера по моделированию процессов, как окисления, так и горения углеводородов, например [2, 28-30], включает все классы углеводородов. Естественно, необходима полнота рассмотрения всех возможных реакций. Но, как отмечают Варнатц с сотр. [2], даже механизм, построенный для горения предварительно перемешанных смесей, не будет предсказывать точно так же процессы в режиме горения в спутном потоке либо противотоке. Потому вполне понятно стремление исследователей к упрощению механизма из-за неполноты знаний кинетических данных ряда элементарных реакций, с одной стороны, и для ускорения расчета, с другой стороны. Несмотря на указанные неопределенности, достижение понимания процессов горения всегда будет получаться при совместном использовании моделирования и эксперимента.

Моделирование облегчает выявление спорных обстоятельств, либо помогает получить предварительные результаты для таких экспериментальных условий, которые в данное

время невозможны. Кроме того, понимание наиболее важных реакций в механизме горения может помочь в выборе добавок, которые будут оказывать ингибирующее либо промотирующее действие на процесс. Естественно, это необходимо для многих направлений, как в теории горения, так и для практических приложений.

Выводы

1. Моделирование в настоящее время еще не позволяет полно и однозначно описать всю кинетику процесса превращения топлив в пламенах. Любое упрощение модели для сокращения времени расчетов, исключение «несущественных» реакций, ее подгонка для рассматриваемых условий горения и т.п. хотя и непреднамеренно, но все-таки отводит модель от реальной картины горения.

2. Включаемые реакции не всегда имеют точно определенные кинетические параметры в требуемых условиях. В расчетах могут накапливаться погрешности и неопределенности, которые приводят к заметному отличию рассчитанных и реальных параметров.

3. Анализ участия всех частиц в процессе обычно ограничивается теми реакциями, которые способны, по мнению авторов, давать максимальный вклад в выбранную модель. Роль других реакций и менее активных частиц обычно не рассматривают, считая их несущественными. Однако при изменении каких-либо условий проведения процесса подобные реакции могут давать уже заметный вклад. Потому пренебрежение ими не всегда оправданно.

4. Наиболее изученными являются процессы в пламенах относительно бедных и стехиометрических смесей, где заведомо отсутствуют процессы образования крупных частиц (сажи, ПЦАУ и аналогичных). Рассмотрение включает преимущественно реакции дробления молекул. При горении богатых смесей более важными будут реакции роста частиц. Подобные крупные и сложные по строению частицы возникают не в низкотемпературной зоне, а в более горячих областях пламени. Переход механизма от дробления к росту частиц при изменении условий горения является плавным, потому установить видимый момент перехода от одного типа процесса к другому пока не представляется возможным.

5. Особое внимание следует уделить сопоставимости или различию структур фронта плоских пламен при пониженных давлениях и Бунзеновских пламен. Данный вопрос тщательно не рассматривался в предположении схожести процессов. Доказательство можно получить по результатам изучения начальных процессов как в зоне над матрицей до волны горения на горелках плоского пламени, так и в зоне стабилизации вблизи краев горелки для горелки Бунзена.

6. Проверка результатов по макрокинетическим параметрам (скорость горения, температура воспламенения и т.п.) подробно не выявляет химическую сторону процесса. Необходимо сравнивать результаты по данным зондирования пламен с учетом последовательного изменения концентраций исходных и промежуточных веществ, возникновения в реакциях соответствующих стабильных и нестабильных частиц и их поведения по фронту пламени. Понимание внутренней химической сущности будет полезным при анализе действия известных промоторов и ингибиторов горения, а также в случае их осознанного подбора для конкретных горючих систем.

7. Отсутствие в низкотемпературной зоне пламен углеводородов частиц с наличием более 3 атомов углерода требует особого рассмотрения. Естественно, что процесс дробления молекул длинноцепочечных алканов проходит с участием кислорода (а также частиц OH, NO₂, RO, RO₂). Можно предположить, что в этой зоне вероятно образование 5- либо 6-членных циклических структур с участием в них атомов кислорода. По-видимому, более крупные частицы энергетически невыгодны из-за напряженности связей между атомами. Далее эти лабильные частицы быстро изомеризуются и распадаются. При этом в продуктах их распада число атомов углерода не превышает 3. Осколки претерпевают последующие превращения, и получаются конечные продукты: CO, CO₂ и H₂O.

Литература

1. Фристром Р.М., Вестенберг А.А. Структура пламени. - М.: «Металлургия», 1969. - 364 с.
2. Warnatz J., Maas U., Dibble R.W. Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation - 4th Edition. Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag. - 1996, 1999, 2001, and 2006. – 378 pp.
3. Димитров В.И. Простая кинетика. – Новосибирск: Наука, 1982. - 382 с.
4. Konnov A. Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion// Combust. and Flame. – 2008. - no. 4 (152). , P. 507–528.
5. Burke M.P., Chaos M., Dryer F.L., Ju Y. Negative pressure dependence of mass burning rates of H₂/CO/O₂/diluent flames at low flame temperatures // Combust. and Flame. – 2010. - V. 157.- P. 618-631.
6. Egolfopoulos F.N. Editorial comment// Combust. and Flame. – 2010. - V. 157. - P. 617.
7. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. - М.: Черноголовка, 1997. – 268 с.
8. Fristrom R.M. Flame Structure and Processes. - Oxford University Press, 1995. - 528 pp.
9. Dixon-Lewis G. Structure of laminar flames. - 23rd. Symp. (Int.) on Combustion// The Combustion Institute. – Pittsburgh, 1990. - P. 305–324.
10. Ксандопуло Г.И., Копылова Л.И. Химия волн горения веществ со сложным строением молекул реагентов. 1. Структура фронта богатого пламени изопентана// Физика горения и взрыва. - 2004.- №5 (40).- С. 42-52.
11. Douté C., Delfau J.-L., Vovelle C. Experimental Study of the Chemical Structure of Low-Pressure Premixed n-Heptane-O₂-Ar and iso-Octane-O₂-Ar Flames// Combust. Sci. Technol. – 1997.- V. 124.- P. 249-276.
12. Dmitriev A.M., Knyazkov D.A., Bolshova T.A., Tereshchenko A.G., Paletsky A.A., Shmakov A.G., Korobeinichev O.P. Structure of CH₄/O₂/Ar flames at elevated pressures studied by flame sampling molecular beam mass spectrometry and numerical simulation// Combust. and Flame. – 2015. – V. 162. – P. 3946–3959.
13. Glaude P.A., Battin-Leclerc F., Fournet R., Warth V., Côme G.M., Scacchi G. Construction and simplification of a model for the oxidation of alkanes // Combust. and Flame. – 2000. – V. 122. - P. 451-462.
14. Chevalier C., Pitz W.J., Warnatz J., Westbrook C.K., Melenk H. Hydrocarbon ignition: Automatic generation of reaction mechanisms and applications to modeling of engine knock. // 24-th Symp. (Int) on Combustion. The Combustion Institute. – Pittsburgh, 1993. - V. 24, Issue 1. - P. 93-101.

15. Guo J.J., Li S.H., Tan N.X., Li X.Y. Mechanism Construction for Low Temperature Combustion of n-Heptane // *J. of Engineering Thermophysics*. – 2014. – Issue 11. – P. 2298-2302.
16. Hua X.-X., Wang J. –B., Wang Q.-D., Tan N.-X., Li X.-Y. Mechanism Construction and Simulation for the High-Temperature Combustion of n-Dodecane // *Acta Phys Chim Sin* – 2011. -V. 27 (12). - P. 2755-2761.
17. Guo J., Wang J., Hua X.X., Li Z., Tan N.X., LI X.Y. Mechanism construction and simulation for high-temperature combustion of n-propylcyclohexane // *Chemical Research in Chinese Universities*. – 2014. – V. 3. – P. 480-488.
18. Guo J. –J., Hua X.-X., Wang F., Tan N. –X., Li X.-Y. Systematic Approach to Automatic Construction of High-Temperature Combustion Mechanisms of Alkanes [J] // *Acta Phys. -Chim. Sin.* – 2014. - 30(6). – P. 1027-1041.
19. Вовель К., Дельфо Ж.-Л., Пилье Л. Структура углеводородных ламинарных пламен. // *Физика горения и взрыва*. – 2009. - № 4 (45). – С. 22-42.
20. Снимок взят с обложки сборника “Proceedings of the International Discussion Meeting Combustion Diagnostics – Key to Understanding Fundamental Flame Processes. Nov. 4-5, 2010 at the Lufthansa Training and Conference Center Seeheim”
21. Копылова Л.И., Манжос В.К., Ксандопуло Г.И. Структура фронта пламени метана. // *Arc. Combustionis*. - 1988,. - No. 2 (8). - P. 129-136.
22. Ксандопуло Г.И., Дубинин В.В. Химия газофазного горения. - М.: Химия, 1987. – 240 с.
23. Божеева Г.М., Манжос В.К., Ксандопуло Г.И. Структура фронта пламени пентана. // *Arc. Combustionis*. - 1988,. - No. 2 (8). - P. 137-148.
24. Манжос В.К., Колесников Б.Я., Ксандопуло Г.И. Структура фронта пламени гексана. // *Хим. физика*. - 1982, № 6 (1). - С. 838-841.
25. Manzhos V.K., Kolesnikov B.Ya., Kсандopulo G.I. The structure of the low temperature zone of flames and its dependence on the nature of the combustible mixtures. // *Arc. Combustionis*. - 1988,. - No. 2 (8). - P. 149-165.
26. Мансуров З. А., Приходько Н. Г., Савельев А. В. Образование ПЦАУ, фуллеренов, углеродных нанотрубок и сажи в процессах горения: - Алматы: Қазақ университеті, 2012. - 383 с.
27. Blin-Simiand N., Jorand F., et al., Hydroperoxides with zero, one, two or more carbonyl groups formed during the oxidation of n-dodecane // *Combust. and Flame*. – 2001. № 1-2 (126). – P. 1524-1533.
28. Battin-Leclerc F. Detailed chemical kinetic models for the low temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2008. – V. 34. - P. 440 - 498.
29. Westbrook C. K., Pitz W. J., Herbinet O., Curran H. J., Silke E.J. A comprehensive detailed chemical kinetic reaction mechanism for combustion of n-alkane hydrocarbons from n-octane to n-hexadecane // *Combust. and Flame*. – 2009. - V. 156, Issue 1. – P. 181–199.
30. Simmie J.M. Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels// *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2003. -№ 6 (29). - P. 599–634.

ALKANE DESTRUCTION IN THE LOW-TEMPERATURE ZONE OF ATMOSPHERIC BUNSEN-TYPE FLAMES

Kolesnikov B.Ya., Manzhos V.K., Kolesnikov A.B.

Institute of combustion problems

Abstract

The article discusses the problems of modeling processes for alkane conversion in flames and comparison of the obtained results with experiment. The criterion of correctness of the choice for proposed model with real conditions is usually considered to be the closeness of the calculated and experimental results with the most frequently used integral parameters: the burning rate, flame temperature, the ignition delay time, etc. The scatter of results for 10%, and even more for some practical applications is often considered to be quite reasonable. More reliable should be considered to compare simulation results with the real flame structure, monitoring of gradual changes of the initial substances with their transformation into intermediate and final products. A thorough identification of the structure of the flame, especially at the initial stages allows us to

better understand the processes, and in the future to specifically inhibit or promote combustion. One can assume that laminar Bunsen type premixed flames, burning at atmospheric pressure, with the fuel excess coefficient close to stoichiometry or slightly more give the picture close to reality of the chemical transformations of fuel and oxidant when compared with other devices of burning and conditions of the process realized. Developed mathematical models differ from each other include a different number of reactions, and take into account the most important combustion parameters. But there is no single universal model for all combustion conditions. Modern computational capabilities do not allow for yet a full accounting of all particles, reactions, parameters of combustion mixtures. Therefore, simplified models based on a relatively small number of reactions and particles, though give results faster but with less accuracy. In all models the primary reactions include, above all, the destruction of fuel molecules. Further, depending on the content of the fuel, the fragments of molecules in lean mixtures can undergo further fragmentation with the formation of some intermediate and final substances, or in rich mixtures they can lead to the growth and combining particles up to formation of cyclic, aromatic compounds, carbon agglomerates of different structure and solid particles of soot. Involved radicals include particles such as H, OH, HO₂, R, RO, RO₂. The most interesting fact for flames of hydrocarbons without soot ranging from butane and more, is the absence of the intermediate particles with the number of carbon atoms more than 3 in conversion zone. We can assume that at the initial stages with active participation of atoms and molecules of oxygen occurs the formation of unstable oxygen-containing cyclic intermediate structures from 5-6 atoms, which are rapidly converted into smaller structures due to the bonds breaking. In rich mixtures with lack of oxygen, the cyclization is carried out with the participation of acetylene and similar particles, forming benzene derivatives, other carbon compositions, and the soot particles.

Key words: hydrocarbons, combustion, flame, flame structure, modeling.

АЛКАНДАРДЫҢ БУНЗЕН АТМОСФЕРАЛЫҚ ЖАЛЫНЫҢ ТӨМЕН ТЕМПЕРАТУРАЛЫ АЙМАҒЫНДА ДЕСТРУКЦИЯСЫ

Колесников Б.Я., Манжос В.К., Колесников А.Б.
Жану проблемалары институты

Аннотация

Мақалада алкандардың жалында алмасу процестерін модельдеу және алынған нәтижелердің тәжірибемен салыстырылуы қарастырылған. Нақты жағдайда Қарастырылған модельдің таңдалуының дұрыстығының көрсеткіші болып, жиірек қолданылатын интегралды параметрлермен есептелген және тәжірибелік нәтижелердің жақын болуы саналады: жану жылдамдығы, жалын температурасы, тұтанудың кідіріс уақыты және т.б. Нәтижелердің Практикалық қосымшалар үшін 10%-ке дейін және одан да үлкен мәнге шашырауы көбінесе қолайлы болып келеді. Модельдеу нәтижелерін жалынның нақты құрылымымен салыстыруды, бастапқы заттардың кинетикасының біртіндеп өзгеруін бақылауды, олардың аралық және соңғы өнімге айналуын сенімді деп санауға болады. Бастапқы сатыларда жалын құрылымын мұқият айқындау болып жатқан үрдістерді жақсы түсінуге мүмкіндік береді, болашақта саналы түрде жалынды баяулатуға немесе жылдамдатуға мүмкіндік береді. Атмосфералық қысымда жанатын, стехиометриямен шектелетін немесе одан көп мөлшерде болатын, Алдын ала араластырылған Бунзен түріндегі ламинарлы жалындар отын мен тотықтандырғыштың химиялық алмасуының жану құрылғыларының және процестің жүру шарттарынан өзге түрлеріне қарағанда шындыққа жақын сипатын береді. Өңделген математикалық модельдер бір-бірінен ерекшеленеді, әр түрлі реакциялардан тұрады, жанудың маңызды деген көрсеткіштерін ескереді. Бірақ, барлық жанудың шарттарына әмбебап біртұтас модель жоқ. Заманауи есептегіш мүмкіндіктер әлі де барлық бөлшектерді, реакцияларды, қоспалардың жануының параметрлерін санаққа ала алмауда. Сондықтан, реакциялардың және бөлшектердің аздаған мөлшеріне негізделген жеңілдетілген модельдер нәтижені тезірек ергенмен де, бірақ дәлдігі төмен. Барлық модельде біріншілік реакциялар, алдымен отынның молекуласының деструкциясын құрайды. Одан кейін, отынның құрамына байланысты, оның молекулаларының қалдықтары кедей қоспаларда аралық және соңғы заттар түзе отырып, ыдырауға ұшырауы мүмкін, не болмаса, бай қоспаларда – бөлшектердің циклді, ароматты қосылыстарға, әр түрлі құрылымды көміртекті агломераттарға бірігіп және күйе бөлшектерін түзе отырып өсуі мүмкін. Процестерде Н, О атомдары мен ОН, НО₂, R, RO, RO₂ радикалдары және т.б. қатысады. Бутаннан бастап ары қарай, ұзынтізбекті көмірсутектердің күйе

түзілмейтін жалыны үшін, ауысуы аймағында көміртек атомы 3-тен жоғары аралық бөлшектердің болмауы қызықты факт болып табылады. Бастапқы сатыларда оттегінің атомдары мен молекулалары белсенді қатысатын кезде, 5-6 атомнан тұратын, байланыстардың үзілуі барсында ұсақтау құрылымдарға айналатын, аралық тұрақсыз циклді оттекті құрылымдар түзілуі жүреді деп тұжырымдауға болады. Бай қоспалар жағдайында, оттегі жеткіліксіз кезде циклдену ацетилен және оған ұқсас бөлшектердің қатысында, бензол туындыларын, өзге де көміртекті түзілулер, күйе бөлшектерін түзу арқылы жүреді.

Кілттік сөздер: көмірсутектер, жану, жалын, жалын құрылымы, модельдеу.