

УДК 536.64

К ОБОСНОВАНИЮ ПРИМЕНИМОСТИ КИНЕТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ДЛЯ ЧИСЛЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАМЕНИ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА И МЕТАНОЛА С ВОЗДУХОМ

В. В. Замашиков, В. А. Бунев, В. М. Шварцберг, В. С. Бабкин

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

Измерены нормальные скорости распространения пламени в смесях метанол/воздух, а также при добавлении в эти смеси 4.5 и 7.2 % водорода в качестве второго горючего, в широком диапазоне коэффициента избытка горючего и при начальных условиях 0.16 МПа и 354 К. Показано, что предложенный ранее механизм горения смесей CO, CH₂O и CH₃OH с воздухом с удовлетворительной точностью применим для многокомпонентных смесей, содержащих водород и метанол.

Ключевые слова: водород, метанол, скорость распространения пламени, численное моделирование.

DOI 10.15372/FGV20160202

Исследование пламени смесей, содержащих несколько горючих или несколько окислителей, представляет значительный интерес как для практических приложений, так и для фундаментальной науки. В условиях самовоспламенения наблюдаются интересные особенности процесса в смесях с несколькими окислителями. С исследованием горения многокомпонентных смесей непосредственно связана проблема ингибирования. Механизмы, описывающие конкурентное окисление двух горючих и их взаимодействие, особенно в богатом пламени, изучены совершенно недостаточно. Исключением является механизм горения смеси CO и H₂ — синтез-газа, химия горения которого хорошо изучена при различных соотношениях концентраций обоих горючих.

Скорости распространения пламени в смеси метанола с воздухом измерены в [1–4] в широком диапазоне коэффициента избытка горючего при разных начальных температурах и давлениях. Результаты расчета скоростей распространения данного пламени, полученные с использованием кинетического механизма [5], с удовлетворительной точностью совпали с данными эксперимента. Однако горение смесей метанола с водородом ранее не изучалось. Численное моделирование пламени метанола,

формальдегида и других продуктов неполного окисления углеводородов является достаточно сложной задачей. Это связано с тем, что механизмы окисления углеводородов, как правило, неверно предсказывают нормальную скорость распространения пламени. По нашим данным, известные механизмы окисления метана и пропана не позволяют рассчитывать скорость распространения пламени в смесях формальдегида или метанола с воздухом.

Авторами [5] разработан детальный кинетический механизм окисления смесей CO, CH₂O и CH₃OH с воздухом. Обоснование применимости этого механизма ограничено имеющимися в литературе экспериментальными данными. Кинетическая схема проверена на базе экспериментальных данных отдельно для каждого горючего. Не очевидно, что она будет правильно описывать экспериментальные данные для смесей, содержащих несколько горючих. В настоящей работе рассмотрено горение смесей водорода и метанола с воздухом. Результаты измерения нормальной скорости распространения ламинарного пламени сопоставлены с данными численного моделирования горения по кинетическому механизму [5]. Начальные значения температуры и давления отличаются от приведенных в других работах.

Нормальная скорость распространения пламени (S_u) измерялась методом бомбы постоянного объема, предложенным в [6]. Эксперименты проводились в 10-литровом сферическом сосуде высокого давления с центральным

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

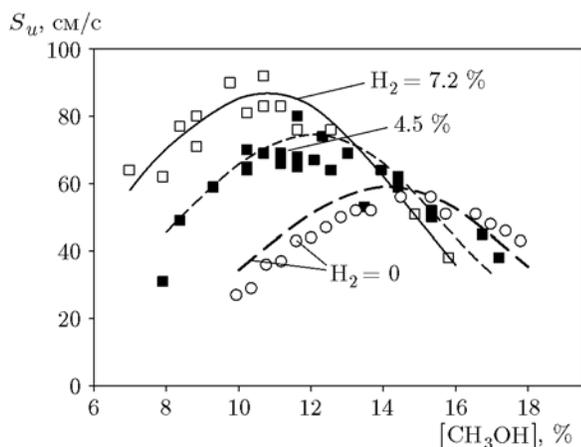
© Замашиков В. В., Бунев В. А., Шварцберг В. М., Бабкин В. С., 2016.

искровым зажиганием. Сосуд снабжен датчиками температуры и давления. Скорость S_u определялась из анализа записи давление — время по уравнению из работы [6].

Для расчета нормальной скорости по зависимости давления от времени выделялся начальный участок, на котором давление изменялось в диапазоне $p/p_i = 1.1 \div 1.2$. Для уточнения рассчитанных значений скорости пламени проводилось сравнение (совмещение) теоретической зависимости давления от времени с экспериментальной зависимостью. В идеале определенная таким образом нормальная скорость не должна сильно зависеть от длины начального участка, если выполняется условие $(p - p_i)/p_i < 1$. Точность измерения нормальной скорости этим методом составляла $\pm 15\%$.

Численное моделирование распространения пламени в смесях водород/метанол/воздух проводилось с помощью пакета программ [7, 8] и кинетической схемы [5]. Точность расчета и сходимость решения определяются числом точек на области интегрирования. В данной работе их было более 200. Положение холодной границы — (−8) см, положение горячей границы — (+30) см. Начало координат помещено в точку с температурой во фронте пламени 400 К.

На рисунке представлены экспериментальные и рассчитанные нормальные скорости



Зависимость нормальной скорости распространения пламени смесей метанол/воздух без добавки и с добавками 4.5 и 7.2 % водорода от объемной концентрации метанола ($T_0 = 354$ К, $p = 0.16$ МПа):

точки — эксперимент, погрешность измерения $\pm 15\%$; линии — моделирование

сти распространения пламени в смесях метанол/воздух без добавки и с добавкой 4.5 и 7.2 % водорода при давлении 0.16 МПа и начальной температуре 354 К в зависимости от концентрации метанола. Видно, что кинетический механизм [5] с учетом экспериментальной погрешности $\pm 15\%$ удовлетворительно предсказывает скорость пламени метанол/воздух. Исключением являются значения концентрации метанола 9.93 и 10.34 %. Численное моделирование при этих концентрациях горючего предсказывает превышение скорости пламени над экспериментальным значением на $\approx 25\%$. В этом случае объемная концентрация метанола в смеси с воздухом, при которой достигается максимальная нормальная скорость распространения пламени, равна 14.5 %.

По данным эксперимента максимальное значение S_u для смесей метанол/воздух с добавкой 4.5 % водорода равно 71 см/с, в то время как численное моделирование дает 74.5 см/с. Из рисунка видно, что кинетический механизм [5] удовлетворительно предсказывает данные эксперимента, за исключением двух самых богатых пламен и пламени бедной смеси с 7.9 % метанола.

В рамках погрешности измерения нормальной скорости пламени $\pm 15\%$ наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных. Разброс экспериментальных точек — 5 см/с. Для смеси, содержащей 7.2 % (об.) водорода, максимальное значение скорости 87.5 см/с, в то время как численное моделирование дает 85.3 см/с.

Таким образом, сравнение измеренных нами нормальных скоростей распространения пламени в смесях метанола с воздухом без добавок и с постоянными добавками водорода в количестве 4.5 и 7.2 % с данными численного моделирования показывает, что кинетический механизм [5] удовлетворительно описывает процесс горения двухкомпонентного топлива $H_2 + CH_3OH$.

Авторы благодарят проф. F. L. Dryer за предоставленный в их распоряжение реакционный механизм горения водорода, монооксида углерода, метанола, формальдегида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Egolfopoulos F. N., Du D. X., Law C. K. A comprehensive study of methanol kinetics in freely-propagating and burner-stabilized flames, flow and

- static reactors, and shock tubes // Combust. Sci. Technol. — 1992. — V. 83. — P. 33–75.
2. **Hirano M., Oda K., Hirano T., Akita K.** Burning velocities of methanol — air — water gaseous mixtures // Combust. Flame. — 1981. — V. 40. — P. 341–343.
 3. **Koda S., Oda K., Hirano M., Hirano T., Akita K.** Burning characteristics of methanol-water-air mixtures in constant volume combustion vessel // Combust. Flame. — 1982. — V. 46. — P. 17–28.
 4. **Westbrook C. K., Dryer F. L.** Prediction of laminar flame properties of methanol-air mixtures // Combust. Flame. — 1980. — V. 37. — P. 171–192.
 5. **Li J., Zhao Z., Kazakov A., Chaos M., Dryer F. L., Scire J. J.** A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, CH₃OH combustion // Intern. J. Chem. Kinet. — 2007. — V. 39. — P. 109–136.
 6. **Бабкин В. С., Кононенко Ю. Г.** Уравнения для определения нормальной скорости пламени в сферической бомбе постоянного объема // Физика горения и взрыва. — 1967. — Т. 3, № 2. — С. 268–275.
 7. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** CHEMKIN-II: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics // Rep. SAND 89-8009B. — Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 1991.
 8. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.** A program for modeling steady, laminar, one-dimensional premixed flames // Rep. SAND85-8240. — Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 1985.

*Поступила в редакцию 29/I 2015 г.,
в окончательном варианте — 19/III 2015 г.*
