

УДК 536.64

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ В БОГАТЫХ ВОДОРОДОВОЗДУШНЫХ СМЕСЯХ С ДОБАВКОЙ ЭТАНОЛА

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

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

Численными методами исследованы особенности распространения пламени в богатых смесях водорода с воздухом и с добавкой этанола. Показано, что ингибирование этанолом менее эффективно по сравнению с пропаном и пропиленом. При добавлении этанола появляется эффект сверхравновесных температур, однако это имеет место только при концентрациях этанола выше определенного значения. На границе области распространения пламени в богатых смесях водорода, этанола и воздуха, определяемой правилом Ле Шателье, расчетная максимальная температура пламени постоянна. Исключения составляют смеси с небольшой добавкой этанола.

Ключевые слова: водород, этанол, ламинарное пламя, пределы распространения пламени, ингибирование, сверхравновесные температуры.

DOI 10.15372/FGV20160301

В работах [1, 2] показано, что в пламени богатых смесей водорода с воздухом при нормальных условиях в профиле концентрации гидроксила OH имеются, по крайней мере, два максимума. Первый из них располагается в области низких температур, второй — в области высоких температур. Наличие двух максимумов обусловлено диффузией атомов водорода в область низких температур, где он образует HO_2 в реакции с молекулярным кислородом [1, 2]. Затем протекает реакция $\text{H} + \text{HO}_2$ с образованием двух гидроксильных радикалов. Благодаря этим двум реакциям пламя распространяется с большой скоростью. Вода образуется в реакции $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$. При добавлении в водородовоздушные смеси пропана в малых количествах происходит реакция между OH и C_3H_8 с образованием воды и менее активного радикала C_3H_7 [3]. В области низких температур пропан конкурирует с молекулярным водородом в реакции с OH . За счет этой реакции первый максимум в профиле OH уменьшается и исчезает при относительно малых концентрациях пропана. Аналогичная картина наблюдается и при добавлении пропилена [1], молекулы с двойной связью. Эффективность ингибирования с увеличением концентрации пропана вы-

ше 1 % (по объему) существенно уменьшается. Пламя становится более «тепловым», когда процесс разветвления во фронте существенно подавлен. Можно утверждать, что местом активного действия исходного углеводорода во фронте пламени является низкотемпературная зона.

Действие этанола при добавлении его в богатые смеси водорода с воздухом можно разделить на две составляющие [4]: ингибирование, связанное с реакциями добавки с активными радикалами, и теплофизическое воздействие на процесс распространения пламени. Можно ожидать, что местом эффективного действия добавки этанола также будет низкотемпературная зона пламени водорода.

Цель работы — исследование численными методами особенностей химических процессов в плоском пламени предварительно перемешанных богатых смесей водорода и воздуха с добавкой этилового спирта.

В работе использовались программы [5, 6] с кинетической схемой окисления этилового спирта [7]. Эта схема окисления выбрана потому, что достаточно хорошо описывает экспериментальные зависимости нормальной скорости распространения пламени от концентрации спирта в смеси и периода индукции при самовоспламенении. Для смесей 55 % H_2 + воздух при моделировании с использованием этой кинетической схемы нормальная ско-

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

рость распространения пламени оказалась равной 245.3 см/с. Это значение хорошо совпадает с полученным при моделировании по механизму окисления, предложенному в [8] только для водорода (245 см/с), а также с экспериментальными данными из [9] (250 см/с).

На рис. 1 представлена зависимость нормальной скорости распространения пламени от концентрации различных добавок в смеси 55 % H_2 + воздух. По сравнению с действием пропана и пропилена эффективность ингибирующего действия этанола существенно ниже. Численные данные получены при давлении $p_0 = 0.1$ МПа и начальной температуре $T_0 = 300$ К. Видно, что с увеличением добавки этанола эффективность ингибирования существенно снижается. Такой характер зависимости подтверждает выводы работы [4] о том, что при увеличении добавки ингибитора имеет место эффект насыщения химического воздействия.

На рис. 2 представлены зависимости концентрации OH во фронте пламени смеси 55 % H_2 + воздух от температуры ($T_0 = 300$ К, $p_0 = 0.1$ МПа) при различных концентрациях этанола в смеси. Видно, что добавление 1 % этанола полностью подавляет первый максимум OH и снижает уровень второго максимума. По сравнению с пропаном снижение первого максимума при добавке этанола происходит при его более высоком содержании. Однако характер действия добавки этанола аналогичен действию пропана и пропилена — полностью подавляется преимущественно первый макси-

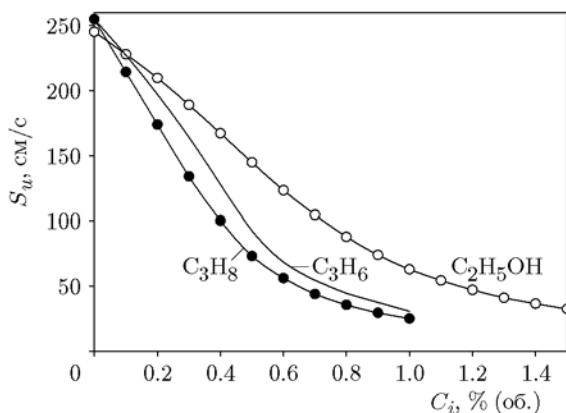


Рис. 1. Зависимость нормальной скорости распространения пламени в смеси 55 % H_2 + воздух от добавки пропилена, пропана и этанола ($p_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 300$ К)

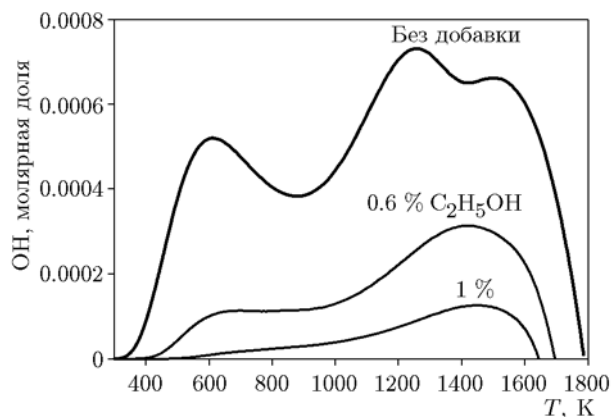


Рис. 2. Зависимость концентрации гидроксидов OH во фронте пламени в смеси 55 % H_2 + воздух от температуры при различных добавках этанола ($p_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 300$ К)

мум в профиле OH .

На рис. 3 приведены зависимости концентраций OH и C_2H_5OH от текущей температуры в пламени 55 % H_2 + 0.1 % C_2H_5OH + воздух ($T_0 = 373$ К, $p_0 = 0.1$ МПа). Концентрация этанола приближается к нулевому значению уже при $T = 1100 \div 1200$ К. В области $T = 1100 \div 1800$ К добавленный этанол полностью исчезает, и, соответственно, в этом диапазоне исходный этанол не может уменьшить концентрацию атома H . Можно сделать вывод, что исходная добавка этанола действует в основном в области низких температур во фронте пламени. Аналогичный вывод сделан в [10, 11] для ингибиторов, содержащих атом галогена.

Механизм превращения этанола включает в себя 19 реакций в схеме из работы [7],

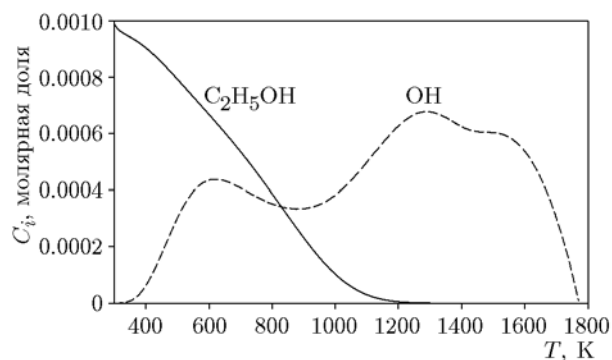


Рис. 3. Зависимость концентраций гидроксидов OH и этанола во фронте пламени в смеси 55 % H_2 + 0.1 % C_2H_5OH + воздух от температуры ($p_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 373$ К)

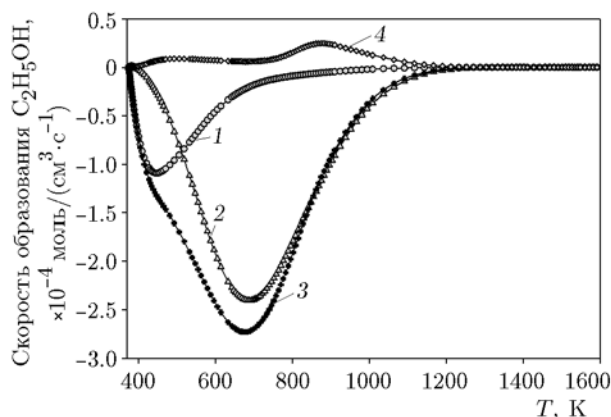
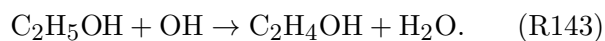
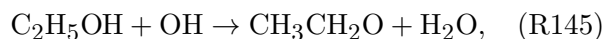
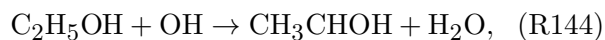


Рис. 4. Скорость реакций в смеси 55 % H_2 + 0.1 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + воздух ($p_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 373$ К):

1 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow$ продукты, 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} \rightarrow$ продукты, 3 — полная скорость расходования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в зоне пламени, 4 — $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{M}$

но как показал анализ, не все реакции значимы в изучаемых смесях. На рис. 4 представлены профили скоростей основных реакций с участием этанола во фронте пламени 55 % H_2 + 0.1 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + воздух. Отчетливо видны два максимума в скорости убыли этилового спирта (кривые 1 и 2) во фронте пламени, которые сдвинуты относительно друг друга примерно на 250 К. В первой зоне, в диапазоне температуры $T = 373 \div 520$ К, этанол реагирует в основном с гидроксидом OH , во второй зоне, в диапазоне $T = 500 \div 1100$ К, — в основном с атомом H . Видно, что ингибирующее действие этанола приводит к существенному снижению концентрации OH именно в низкотемпературной зоне фронта пламени. Основные реакции с участием OH , по которым происходит превращение этанола, это реакции, идущие с образованием воды:

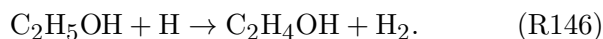


С ростом температуры суммарная скорость реакций этанола с атомом H быстро растет и уже при $T = 520$ К достигает суммарной скорости реакций этанола с гидроксидом OH . При $T \approx 700$ К скорость реакции расходования этанола становится максимальной, и в диапазоне $T = 500 \div 1100$ К (кривая 2) ингибирующее действие этанола связано с его реакциями с

атомом H . Основное превращение этанола происходит в реакции



Кинетическая схема превращения включает в себя реакции



Сумма этих двух путей составляет примерно 30 % от скорости всех реакций этанола с атомом водорода.

Сумма скоростей реакций $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow$ продукты и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} \rightarrow$ продукты близка к полной скорости реакций для этанола (кривая 3 на рис. 4), что указывает на незначительную роль других реакций.

Следует отметить реакцию, по которой идет образование $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{M}$ (кривая 4 на рис. 4), ее роль становится существенной в области высоких температур. Образование в зоне пламени $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ из C_2H_5 и OH указывает на регенерацию ингибитора в реакции с гибелью радикала. Ингибитор $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ расходуется в реакции гибели радикала с OH , затем он восстанавливается также в реакции с гибелью радикала OH . В работе [12] приведены данные о том, что эффективность ингибирования зависит от того, регенерируется или нет ингибитор в результате химических реакций. В случае, если ингибитор регенерируется, эффективность ингибирования растет. В нашем случае регенерация этилового спирта происходит за счет нескольких реакций, в том числе за счет реакции $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{M}$.

Понижение первого максимума в профиле концентрации OH может быть связано также и с тем, что этиловый спирт понижает концентрацию атома H . Снижение концентрации атома H в высокотемпературной зоне фронта, естественно, уменьшает его поток в низкотемпературную зону. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению образования HO_2 и концентрации OH в этой зоне.

Естественно, что сокращение концентрации радикалов связано не только с реакциями исходного этанола, но и с реагированием его фрагментов: CH_3CHOH , CH_3HCO , C_2H_4 , C_2H_5 , CH_2HCO и т. д. Эти фрагменты взаимодействуют с радикалом OH и атомом H . Кроме

того, есть канал возврата ОН: C_2H_4OH , образующийся при взаимодействии C_2H_5OH с ОН, присоединяет молекулу кислорода O_2 с образованием пероксидного радикала OOC_2H_4OH . Последний быстро распадается на две молекулы формальдегида и гидроксил ОН. Максимумы скоростей реакций этилового спирта и его фрагментов с атомом Н находятся в основном в диапазоне $T = 700 \div 900$ К.

Поскольку в пламени богатых смесей этанола наблюдаются сверхравновесные температуры, можно ожидать, что при добавлении этанола в богатые смеси водорода с воздухом возможны максимальные температуры, превышающие равновесные значения. На рис. 5 приведена зависимость величины $T_{max} - T_{eq}$ от концентрации добавки этанола в смесях 55, 45, 35 и 25 % H_2 с воздухом при $T = 373$ К. Данная температура выбрана в связи с тем, что богатый предел при атмосферном давлении экспериментально можно определить только при повышенной температуре. Видно, что в некотором диапазоне концентраций C_2H_5OH значение $T_{max} - T_{eq}$ отрицательно. Это означает, что равновесие в продуктах сгорания не достигается даже на расстоянии $40 \div 70$ см от основной зоны реакции. Диффузионные процессы во фронте пламени изменяют соотношение между различными атомами, и это соотношение не восстанавливается до исходного, поскольку в продуктах градиенты концентраций и температуры достаточно малы. Добавление этанола в смесь в объеме $0.5 \div 4$ %, в зависимости от концентрации водорода в смеси, не меняет значение $T_{max} - T_{eq}$ (около -6 К). Только при

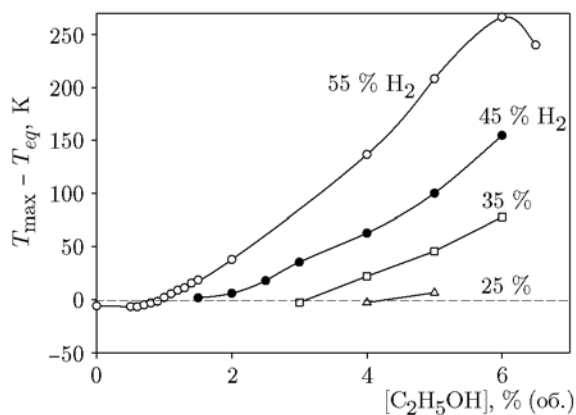


Рис. 5. Зависимость величины $T_{max} - T_{eq}$ от добавки этанола в различные смеси водорода с воздухом ($p_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 373$ К)

более высоких концентрациях этанола максимальная температура во фронте пламени начинает превышать равновесное значение. При этом величина $T_{max} - T_{eq}$ может достигать почти 250 К.

Как показано в работе [4], воздействие ингибиторов можно разделить на две составляющие. Первая из них — химическая, связанная с подавлением процессов разветвления радикалов и существенным уменьшением их концентрации. Вторая составляющая — теплофизическое воздействие добавки. На рис. 6 (точки) видно, что вдоль штриховой линии, построенной по правилу Ле Шателье, для пределов распространения пламени его рассчитанная максимальная температура постоянна и равна максимальной температуре пламени в предельной смеси этанола с воздухом — 1296 К (линия 2). Постоянство максимальной температуры на штриховой линии Ле Шателье указывает на то, что здесь реализуются аддитивные свойства смесей этанола с воздухом и смесей водорода с воздухом с добавлением этанола в объеме $5 \div 6$ % (отсутствие синергетического эффекта). Если экспериментальная зависимость предела от концентрации этанола окажется отличной от линии Ле Шателье, это будет означать, что при распространении пламени по этим смесям их аддитивные свойства не будут реализованы. Приведенная на рис. 6 кривая 1 с $T_{max} - T_{eq} = 0$ определяет нижнюю

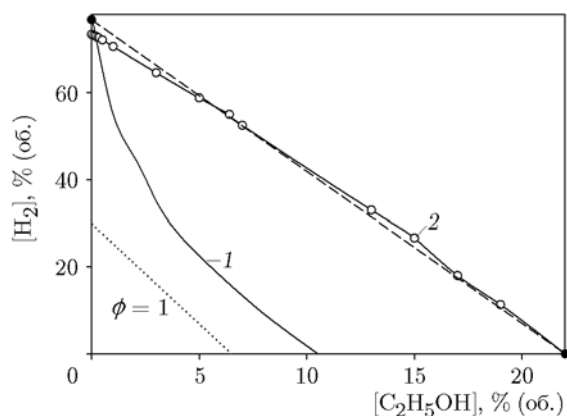


Рис. 6. Концентрационная область существования сверхравновесной температуры (между линиями 1 и 2) в пламени смесей $H_2 + C_2H_5OH +$ воздух ($p_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 373$ К): 1 — $T_{max} - T_{eq} = 0$, 2 — $T_{max} = 1296$ К = const; штриховая линия — богатые пределы по правилу Ле Шателье

границу концентрационной области существования сверхравновесных температур пламени в смесях $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{воздух}$. В этой области, согласно данным численного моделирования, происходит преимущественное образование воды в конкурентных реакциях за кислород, которого не хватает для полного окисления исходного топлива до CO_2 и H_2O .

Таким образом, из анализа данных численного моделирования можно сделать вывод о том, что ингибирующее действие этанола на пламена богатых смесей водорода с воздухом, так же как и ингибирующее действие пропана и пропилена, обусловлено реакцией этанола с гидроксидом OH в низкотемпературной области фронта. Гидроксил появляется в этой области за счет диффузии атомов H из высокотемпературной области, образования HO_2 и реакции квадратичного разветвления $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$. Вместо продолжения цепи в реакции OH с молекулярным водородом с образованием воды и атомов H в низкотемпературной области гидроксил OH частично реагирует с этанолом с образованием воды и радикалов CH_3CHOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$. Естественно, что реакция этанола с OH приводит к уменьшению коэффициента разветвления и смещению точки с его нулевым значением в область более высоких температур. Наличие этанола в смеси водорода с воздухом приводит к появлению во фронте пламени температур выше равновесных значений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bunev V. A., Babkin V. S. The effects of propylene additives in rich hydrogen-air flames // *Mendeleev Commun.* — 2006. — № 2. — P. 104–105.
2. Бунев В. А., Панфилов В. Н., Бабкин В. С. О роли диффузии атомов водорода в пламени водорода // *Физика горения и взрыва.* — 2007. — Т. 43, № 2. — С. 3–9.
3. Бунев В. А., Намятов И. Г., Бабкин В. С. О механизме ингибирования пропаном пламени водорода // *Хим. физика.* — 2007. — Т. 26, № 9. — С. 39–45.
4. Замащиков В. А., Бунев В. А. Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов // *Физика горения и взрыва.* — 2001. — Т. 37, № 4. — С. 15–24.
5. Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A. PREMIX: A Program for Modeling Steady, Laminar, One-dimensional Premixed Flames. — Sandia National Laboratories, 1985. — Rep. SAND85-8240.
6. 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, 1989. — Rep. SAND89-8009.
7. Marinov N. M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 1999. — V. 31. — P. 183–220.
8. Mueller M. A., Kim T. J., Yetter R. A., Dryer F. L. Flow reactor studies and kinetic modeling of the H_2/O_2 reaction // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 1999. — V. 31. — P. 113–125.
9. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение: физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты. — М.: Физматлит, 2003.
10. Wilson W. E., Jr, O'Donovan J. T., Fristrom R. M. Flame inhibition by halogen compounds // *Proc. Combust. Inst.* — 1968. — V. 12. — P. 929–942.
11. Wilson W. E., Jr. Structure, kinetics, and mechanism of a methane-oxygen flame inhibition with methyl bromide // *Proc. Combust. Inst.* — 1964. — V. 10. — P. 47–54.
12. Lovachev L. A. Flammability limits — a review // *Combust. Sci. Technol.* — 1979. — V. 20. — P. 209–224.

Поступила в редакцию 28/V 2015 г.