

УДК 544.45

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИИ ГОРЕНИЯ ТРОЙНЫХ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ C₁–C₄ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИД. А. Князьков^{1,2}, В. М. Шварцберг¹, А. М. Дмитриев^{1,3}, К. Н. Осипова^{1,3},
А. Г. Шмаков^{1,3}, О. П. Коробейничев¹, А. Бурлука⁴¹Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
knyazkov@kinetics.nsc.ru²Дальневосточный федеральный университет, 690950 Владивосток³Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск⁴Нортумбрийский университет, NE1 8ST, Ньюкасл-апон-Тайн, Великобритания

Интерес к изучению химии горения многотопливных смесей связан с потребностью исследования горения природного газа, который, как известно, является смесью алканов. В настоящей работе методами молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и численного моделирования установлено, что ширина зон расходования водорода и метана в пламени H₂/CH₄/C₃H₈/O₂/Ar и ширина зон расходования метана и пропана в пламени CH₄/C₃H₈/C₄H₁₀/O₂/Ar заметно отличаются друг от друга. Анализ результатов моделирования позволил выявить причины этого явления. Установлено, что в присутствии более тяжелых соединений происходит синтез более легких горючих, таких как H₂ и CH₄, что уменьшает скорость их расходования и, следовательно, расширяет зону их расходования в пламени. Изучено также влияние присутствия водорода на горючей смеси на концентрацию C₂-углеводородов. Установлено, что добавка водорода снижает максимальную концентрацию этана, этилена и ацетилена в пламени, при этом доля ненасыщенных C₂-углеводородов по отношению к насыщенным также снижается.

Ключевые слова: природный газ, многотопливные пламена, структура пламени, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, моделирование.

DOI 10.15372/FGV20170501

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к химии горения природного газа связан с его широким применением в качестве топлива для паровых котлов, печей, газотурбинных установок, двигателей внутреннего сгорания и других устройств. Его использование позволяет снизить выбросы углекислого газа и оксидов азота. Природный газ состоит из метана, этана, пропана, бутана и других углеводородов, при этом его состав сильно зависит от месторождения, что существенно влияет на характеристики горения. Горение смесей алканов достаточно интенсивно изучается уже в течение многих лет, и полный обзор литературы по этому вопросу в рамках данной статьи провести невозможно. Химическая структура пламен смеси алканов исследовалась в работах

[1, 2], скорость распространения пламен измерялась в [3–6], самовоспламенение изучалось в работах [7–11].

В работе [12] экспериментально и методом моделирования изучалось горение метана, этана, пропана, *n*-бутана и их смесей в микрореакторе (внутренний диаметр 2 мм) с заданным распределением температуры стенок. Сравнительная оценка реакционной способности алканов при атмосферном давлении по положению пламени в реакторе показала, что наиболее реакционноспособным является этан. По данным анализа чувствительности это объясняется высокой скоростью цикла реакций C₂H₆ + OH = C₂H₅ + H₂O, C₂H₅ + O₂ = C₂H₄ + HO₂, HO₂ → H₂O₂ → OH. С повышением давления относительная реакционная способность исследованных алканов изменяется и этан становится третьим после *n*-бутана и пропана, что соответствует октановым числам (определенным исследовательским методом) данных соединений.

За последние годы разработан ряд меха-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-58-10051 КО_а).

© Князьков Д. А., Шварцберг В. М., Дмитриев А. М., Осипова К. Н., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Бурлука А., 2017.

низмов горения легких углеводородов [13–17], применимость которых была проверена путем сравнения данных моделирования с различными результатами экспериментов. Известно, что качество природного газа как топлива можно улучшить заменой 20 ÷ 30 % углеводородов водородом. Это позволяет расширить пределы распространения пламен такого горючего и, что особенно существенно, может понизить бедный предел [18], сократить выбросы углекислого газа в атмосферу вследствие уменьшения отношения C/H в топливе. Замена части углеводородов водородом делает возможным сжигание бедных смесей и, таким образом, дает снижение выбросов NO_x за счет более низкой температуры горения. Поэтому неудивителен интерес к горению таких смесей метана.

Наиболее систематически исследованы бинарные смеси водорода и метана. Прежде всего, это касается скорости их распространения. В одной из первых таких работ [19] изучались скорости пламен метановоздушных смесей без добавок и с добавкой водорода. Измерение скорости распространения пламен в смесях водорода с углеводородами и другими горючими проводилось различными методами [20–25], однако наиболее точным, по-видимому, следует считать метод нулевого потока тепла в горелку [22–25].

Авторы [26] изучали окисление бедных смесей природного газа с водородом в реакторе струйного перемешивания при давлении 1 МПа в диапазоне температуры 900 ÷ 1 200 К. По данным [26] увеличение реакционной способности смеси при введении водорода достигается благодаря последовательности превращений $\text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}$, $\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2$, $2\text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{OH}$, $\text{HO}_2 + \text{H} = 2\text{OH}$, $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, которые ускоряют окисление углеводородов за счет взаимодействия с радикалом OH.

Значительный интерес представляет работа [27], в которой экспериментальными и численными методами изучалась химическая структура пламен смесей $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$, стабилизированных на плоской горелке при низком давлении (60 Торр). Авторами установлено, что добавка водорода способствует окислению метана путем отрыва атома H при взаимодействии CH_4 с H, O и OH. Обнаружено, что в присутствии водорода из-за более высокой концентрации атомов H часть этана также превращается в метильные радикалы благода-

ря взаимодействию этильного радикала с атомом H, протекающему с образованием двух метильных радикалов $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$. Поэтому, по мнению авторов [27], роль последовательности превращений C₂-углеводородов снижена в пламени природного газа с добавкой H₂, так как меньшее количество радикалов C₂H₅ превращается в этилен по реакции термического распада $\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению концентрации ацетилена и, следовательно, полиароматических соединений в богатых пламенах. Таким образом, в работе [27] предпринята попытка изучить относительную скорость окисления углеводородов и водорода в многотопливных системах. Вопрос о том, каким образом углеводороды взаимно влияют на окисление каждого из них и каков механизм этого влияния, до сих пор остается малоизученным.

Цель настоящей работы — установить закономерности взаимного влияния процессов окисления компонентов тройных топливных смесей водород/метан/пропан и метан/пропан/*n*-бутан. Были поставлены следующие задачи: измерить профили молярной доли реагентов и основных продуктов в пламенах $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar}$, стабилизированных на плоской горелке при атмосферном давлении; сопоставить полученные данные с рассчитанными на основе детального механизма горения малых углеводородов Aramco 2.0 [17]; провести анализ путей реакций, ответственных за образование и расходование топливных компонентов в исследованных пламенах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ламинарные пламена предварительно перемешанных стехиометрических смесей $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ (пламя 1) и $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar}$ (пламя 2) стабилизировались на плоской горелке типа Бота — Сполдинга [28] диаметром 16 мм при атмосферном давлении. Состав горючих смесей показан в табл. 1. Видно, что оба пламени стехиометрического состава (коэффициент избытка горючего $\phi = 1$) и имеют приблизительно одинаковое соотношение H/C. Степень разбавления аргоном и скорость подачи смесей выбирали из тех соображений, чтобы получить как можно более близкие значения температуры в зонах продуктов в этих пламенах. Это позволяет провести эксперимент в сходных

Таблица 1

Состав исследованных горючих смесей и линейная скорость газов у поверхности горелки

Пламя	ϕ	Молярная доля						u_0 , см/с
		H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	O ₂	Ar	
H ₂ /CH ₄ /C ₃ H ₈ /O ₂ /Ar	1.0	0.019	0.019	0.019	—	0.143	0.800	23.2
CH ₄ /C ₃ H ₈ /C ₄ H ₁₀ /O ₂ /Ar	1.0	—	0.020	0.015	0.012	0.201	0.751	18.6

условиях и тем самым облегчить кинетический анализ полученных данных. Потоки компонентов горючей смеси регулировались калиброванными регуляторами массового расхода газов (MKS Instruments Inc.). Температура горелки поддерживалась равной 348 К за счет подачи воды из термостата через охлаждающую рубашку.

Измерение молярных долей компонентов пламени в зависимости от высоты над горелкой проводилось методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с мягкой ионизацией электронным ударом. Установка и методика измерения детально описаны в нашей предыдущей работе [29]. Пробу из пламени отбирали коническим кварцевым зондом с внутренним углом раствора 40° и диаметром отверстия 0.08 мм. Толщина стенки зонда у кончика составляла 0.08 мм, что позволяло минимизировать тепловые возмущения пламени, вносимые зондом. Из свободно расширяющейся струи газа внутри пробоотборника с помощью скиммера формируется молекулярный пучок. Применение мягкой ионизации (разброс электронов по энергии ± 0.25 эВ) позволяет исключить вклады осколочных ионов в измеряемые пики масс, что значительно облегчает идентификацию продуктов горения. Энергия ионизирующих электронов подбиралась индивидуально для каждого анализируемого соединения (табл. 2).

Расчет молярных долей промежуточных соединений из значений интенсивности соответствующих пиков масс осуществлялся методом отношения сечений ионизации, предложенным авторами работы [30]. Эта процедура подробно описана в работе [31].

Температурные профили в пламени измеряли при помощи термопары Pt/Pt + 10 % Rh, изготовленной из проволоки диаметром 0.02 мм. Длина плеча термопары 6 мм. Для предотвращения каталитических реакций на поверхности термопары ее покрывали тонким слоем SiO₂. Толщина термопары вместе с

Таблица 2

Компоненты пламени, соответствующие им пики масс (m/z) и энергия ионизирующих электронов (ЭИЭ)

m/z	Брутто-формула	Название соединения	ЭИЭ, эВ
2	H ₂	Водород	18
16	CH ₄	Метан	14.35
18	H ₂ O	Вода	15.4
26	C ₂ H ₂	Ацетилен	12.3
28	C ₂ H ₄	Этилен	12.3
28	CO	Моноксид углерода	15.4
30	C ₂ H ₆	Этан	12.3
32	O ₂	Кислород	14.35
40	Ar	Аргон	16.2
44	C ₃ H ₈	Пропан	12.3
44	CO ₂	Диоксид углерода	15.4
58	C ₄ H ₁₀	Бутан	15.4

покрытием составляла 0.05 мм. При таком соотношении длины плеча и диаметра термопары (>100) можно пренебречь потерями тепла в холодные концы термопары. Описание конструкции узла крепления термопары приведено в работе [29]. Для учета потерь тепла термопарой за счет излучения температурную поправку вычисляли методом, предложенным в работах [32, 33]. При измерении температуры в пламени спай термопары находился на фиксированном расстоянии (0.2 мм) от кончика пробоотборника. Таким образом, был получен профиль температуры пламени, возмущенного пробоотборником. Затем этот профиль использовали в качестве входных данных для моделирования химической структуры пламени, что позволило учесть в расчетах тепловые возму-

щения, вносимые в пламя пробоотборником.

Газодинамические возмущения пламени пробоотборником учитывали по методике, описанной в [34]. Все измеренные профили концентрации сдвигали по направлению к горелке на величину $Z \approx d\sqrt{Q/Sv}$, где d — диаметр отверстия, Q — объемный расход газа через отверстие, S — площадь отверстия, v — линейная скорость газа, набегающего на зонд [35].

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование структуры пламен проводилось с помощью программы PREMIX [36] из программного пакета CHEMKIN-II [37]. При этом уравнение сохранения энергии не решалось, а расчет выполнялся по заданным профилям температуры, измеренным экспериментально.

Профили скорости образования отдельных компонентов пламени были рассчитаны с помощью программы KINALC [38], представляющей собой постпроцессор выходных файлов программы PREMIX из программного пакета CHEMKIN II. Поскольку в программе KINALC [38] механизм должен состоять только из необратимых реакций, исходный механизм с использованием программы MECHEM [39] был предварительно трансформирован в схему из необратимых реакций. Следует иметь в виду, что, несмотря на применение в расчетах необратимых реакций, в статье приведены результирующие скорости реакций образования для обратимых реакций. В расчетах использовался механизм горения углеводородов Gtamco 2.0 [17], состоящий из 2716 стадий с участием 493 соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены измеренные профили температуры в пламенах топливных смесей $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ и $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$. На этом рисунке и далее x — расстояние от поверхности горелки. Как видно, температура в зоне продуктов горения в обоих пламенах отличается незначительно (не более 60 К), но ширина зоны пламени смеси с водородом больше, что, по-видимому, связано со спецификой химии горения данной смеси. Измеренные в пламенах профили молярной доли кислорода и основных продуктов горения (CO , CO_2 , H_2O) в сопоставлении с рассчитанными представлены

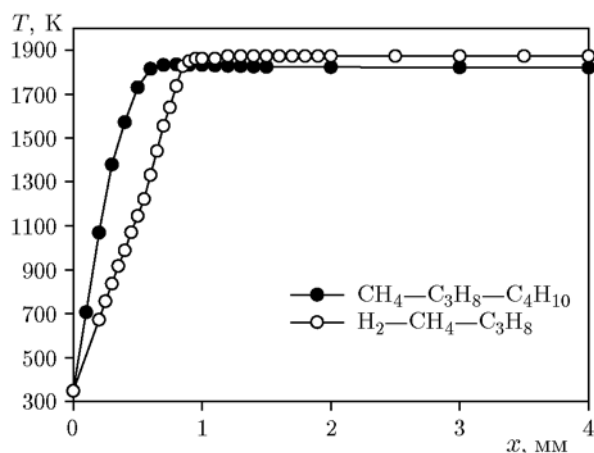


Рис. 1. Измеренные профили температуры в ламинарных пламенах предварительно перемешанных смесей $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar}$, стабилизированных на плоской горелке при давлении 0.1 МПа

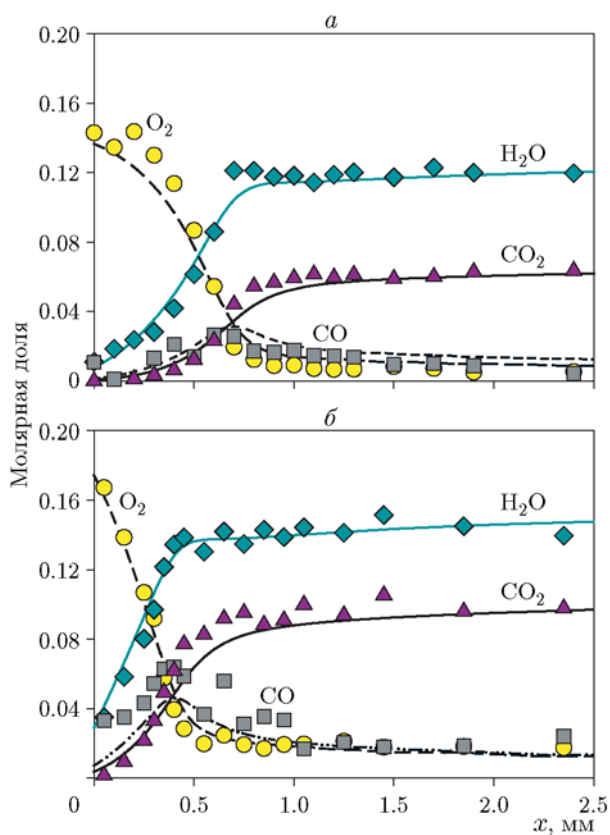


Рис. 2. Измеренные и рассчитанные профили молярной доли кислорода и основных продуктов горения в пламенах $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8$ (а) и $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$ (б):

точки — эксперимент, линии — моделирование

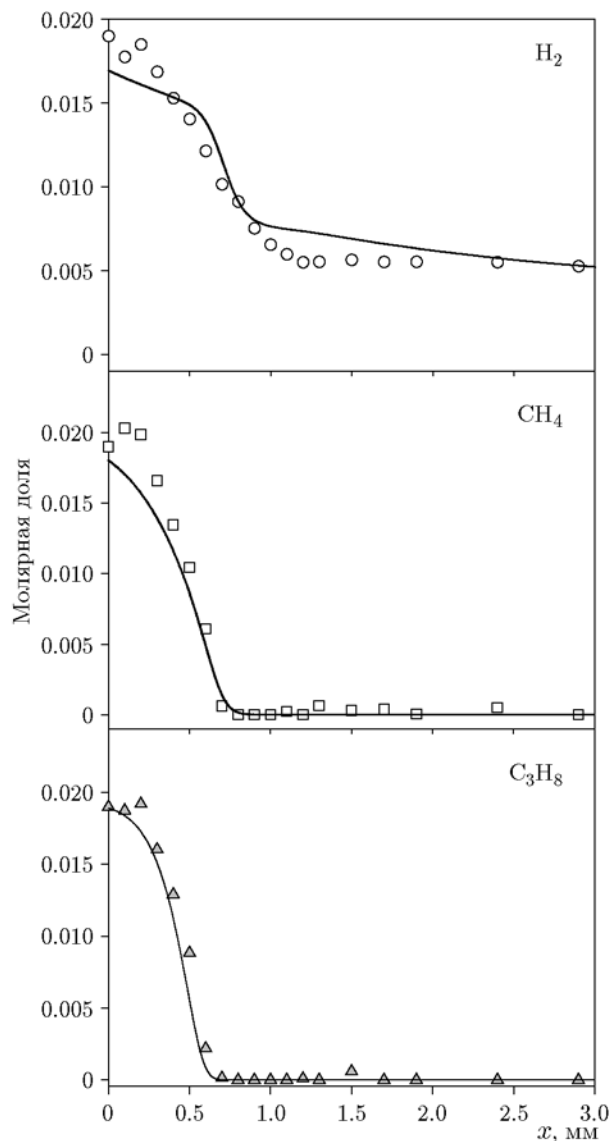


Рис. 3. Профили молярной доли водорода, метана и пропана в пламени $H_2/CH_4/C_3H_8/O_2/Ar$: точки — эксперимент, линии — моделирование

на рис. 2. Как видно из рисунков, модель хорошо описывает экспериментальные данные. Обсуждение результатов измерений и расчета распределения молярных долей компонентов исследуемых топлив, а также промежуточных C_2 -компонентов, идентифицированных в пламенах, приведено ниже.

Окисление топлив в пламени $H_2/CH_4/C_3H_8/O_2/Ar$

На рис. 3 показаны измеренные и рассчитанные профили молярных долей водорода, ме-

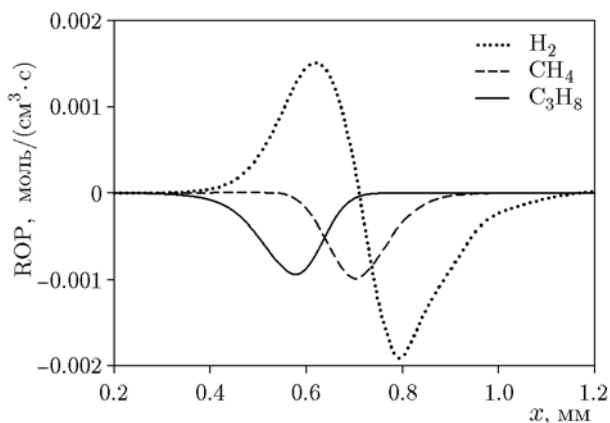


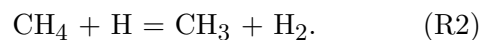
Рис. 4. Профили результирующих суммарных скоростей образования водорода, метана и пропана в стехиометрическом пламени $H_2/CH_4/C_3H_8/O_2/Ar$

тана и пропана в стехиометрическом пламени $H_2/CH_4/C_3H_8/O_2/Ar$, стабилизированном на плоской горелке при давлении 0.1 МПа. Из полученных данных ясно, что максимальная ширина зоны расходования получена для водорода — около 1.3 мм. Ширина зоны расходования метана заметно меньше — примерно 1.0 мм, а зона пропана еще меньше. Это особенно наглядно видно на рассчитанных профилях скоростей образования (ROP) водорода, метана и пропана, приведенных на рис. 4. Согласно данным моделирования до расстояния от горелки $x = 0.7$ мм скорость образования водорода превышает скорость его расходования в пламени. Следовательно, для объяснения большей зоны расходования водорода в пламени необходимо установить основные пути его образования в данной области пламени.

На рис. 5 показаны профили скорости образования водорода в реакциях, вносящих основной положительный вклад в суммарную скорость образования водорода вблизи поверхности горелки ($x \leq 0.8$ мм). Основные пути образования водорода представляют собой взаимодействие атома водорода с молекулами формальдегида, метана и пропана. Основной вклад в суммарную скорость образования водорода вносит реакция



Второй по значимости является реакция атома H с молекулой метана:



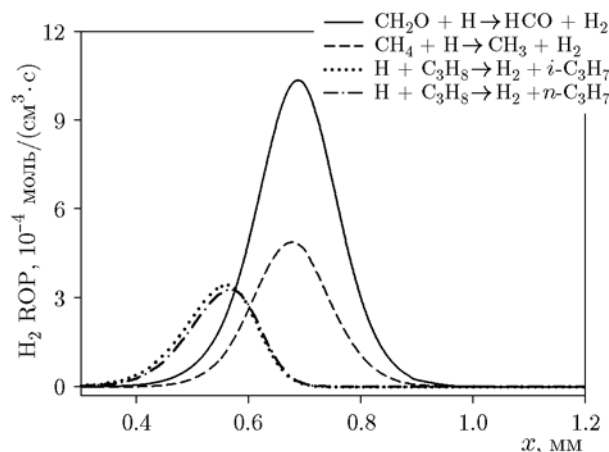


Рис. 5. Профили скорости образования водорода в отдельных реакциях в пламени $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$

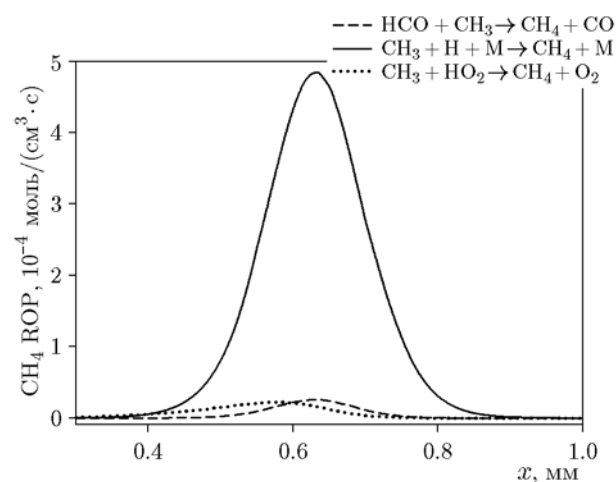
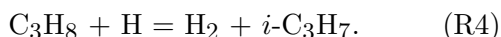
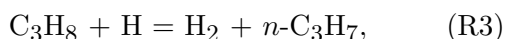


Рис. 6. Профили результирующей скорости образования метана в отдельных реакциях в пламени $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$

Несколько меньшие значения имеют реакции взаимодействия H с молекулой пропана, продуктами которых являются нормальный и изопропильный радикал. Профили скоростей этих стадий по сравнению с профилями скоростей реакций (R1) и (R2) смещены ближе к поверхности горелки:



Таким образом, увеличенная по сравнению с зонами метана и пропана ширина зоны расходования водорода в пламени $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ обусловлена образованием водорода в реакциях взаимодействия атома H с формальдегидом, метаном и пропаном.

Аналогичная задача решена для метана, зона расходования которого в пламени $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$, как уже отмечалось, несколько больше зоны пропана. На рис. 6 показаны профили скорости образования метана в реакциях, вносящих основной положительный вклад в суммарную скорость образования метана в области до 0.8 мм от поверхности горелки. Видно, что основную роль в образовании метана в этой области пламени играет стадия рекомбинации метильного радикала и атома водорода:



Вклад остальных реакций в образование метана пренебрежимо мал. Нетрудно заметить, что

реакции (R2) и (R5) образуют цикл расходования метана с образованием метильного радикала, который затем опять превращается в исходный метан: $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{CH}_3$. При этом обе стадии протекают с расходованием атома H и образованием водорода и метана.

Из полученных данных понятно, почему наблюдается задержка в расходовании водорода и метана в данном пламени. Однако из проведенного анализа неясно, почему пропан расходует быстрее метана, так как в механизме присутствуют реакции, аналогичные (R5) с близкими кинетическими параметрами ($n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$, $i\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$ и др.), которые также должны задержать расходование пропана вблизи поверхности горелки, но этого не наблюдается ни в эксперименте, ни в моделировании.

Для объяснения этого факта были проанализированы пути расходования метана и пропана в механизме [17]. Сравнение показало, что число путей расходования метана и пропана существенно отличается. Если метан расходует в 5 реакциях, то пропан — в 33. По-видимому, при рекомбинации n -пропильного или изопропильного радикала с атомом водорода пропан образуется, однако скорость его образования мала по сравнению с суммарной скоростью расходования пропана и не может оказывать заметного влияния на форму концентрационного профиля пропана в пламени.

Окисление топлива в пламени CH₄/C₃H₈/C₄H₁₀/O₂/Ar

На рис. 7 приведены измеренные и рассчитанные профили концентрации метана, пропана и бутана в стехиометрическом пламени CH₄/C₃H₈/C₄H₁₀/O₂/Ar, стабилизированном на плоской горелке при атмосферном давлении. По данным измерений и моделирования ширина зон расходования метана, пропана и бутана составляет 0,5, 0,4 и 0,3 мм соответственно. Иными словами, в этом пламени

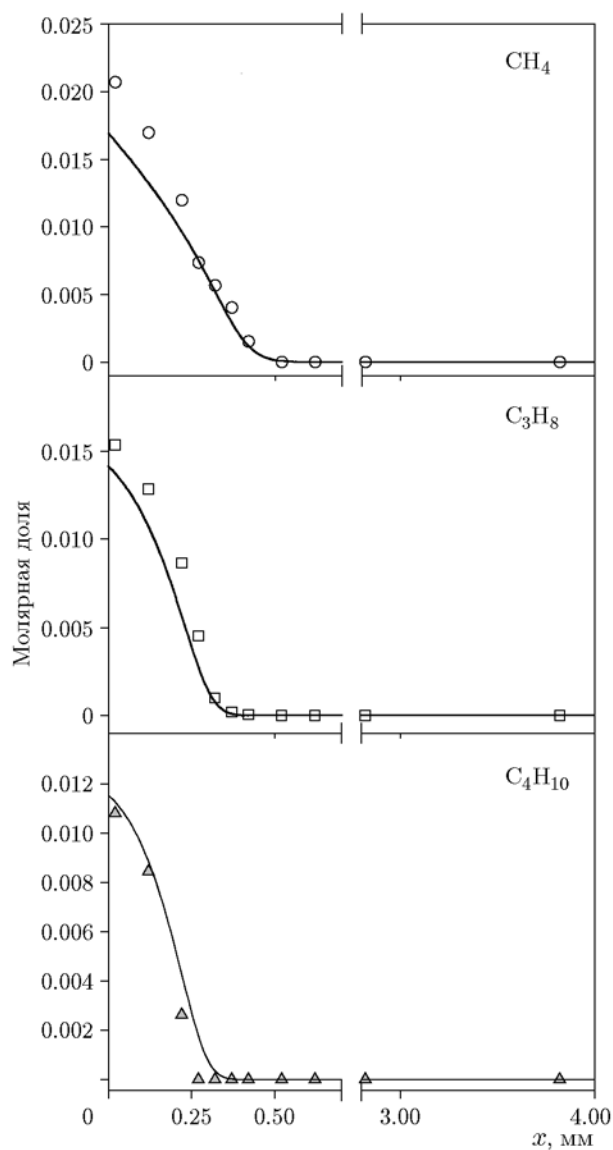


Рис. 7. Профили концентрации метана, пропана и бутана в стехиометрическом пламени CH₄/C₃H₈/C₄H₁₀/O₂/Ar:

точки — эксперимент, линии — моделирование

скорость окисления трех углеводородных горючих также различна. Профили скорости образования метана, пропана и бутана в пламени CH₄/C₃H₈/C₄H₁₀/O₂/Ar показаны на рис. 8. Минимумы скоростей образования пропана и бутана находятся практически на одном расстоянии от горелки, в то время минимум скорости образования метана смещен заметно дальше от горелки. Для выяснения причин задержки расходования метана был применен подход, описанный выше.

На рис. 9 приведены скорости образования метана в реакциях, вносящих основной положи-

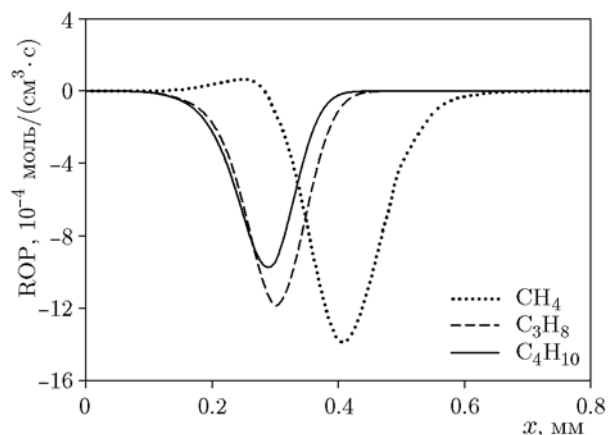


Рис. 8. Профили результирующих суммарных скоростей образования метана, пропана и бутана в стехиометрическом пламени CH₄/C₃H₈/C₄H₁₀/O₂/Ar

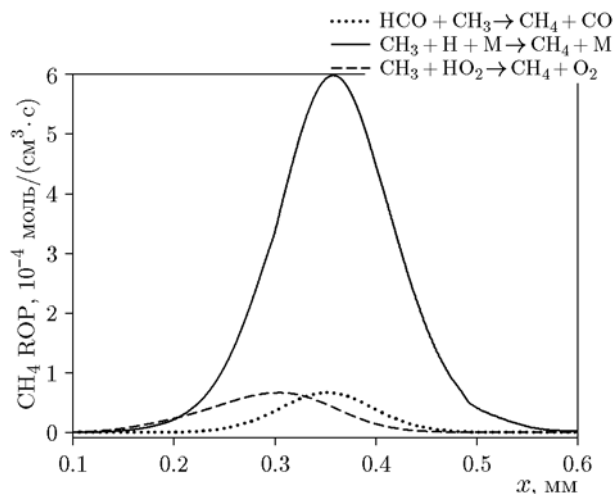


Рис. 9. Профили скорости образования метана в отдельных реакциях в пламени CH₄/C₃H₈/C₄H₁₀/O₂/Ar

тельный вклад в суммарную скорость его образования вблизи поверхности горелки. Из полученных данных видно, что в пламени данной тройной топливной смеси образование метана на расстоянии от горелки $x = 0.2 \div 0.4$ мм происходит по тем же ключевым реакциям, что и в пламени $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$. Отличия заключаются в несколько большей скорости реакций $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 = \text{CH}_4 + \text{O}_2$, $\text{CH}_3 + \text{HCO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$ по сравнению со скоростью (R5).

По данным анализа единственной реакции, вносящей хоть сколько-нибудь заметный вклад в образование пропана на расстоянии $x \approx 0.2$ мм, является стадия рекомбинации метильного радикала $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{M} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{M}$. По-видимому, этот процесс ответственен за меньшую скорость расщедования пропана по сравнению с бутаном.

Сравнение концентраций промежуточных C_2 -углеводородов

Изучаемые пламена существенно отличаются по составу, поэтому сравнение их структуры, как правило, не позволяет обнаружить новые закономерности. Исключением являются профили концентрации C_2 -углеводородов. На рис. 10 показаны измеренные и рассчитанные профили концентрации этана (C_2H_6), этилена (C_2H_4) и ацетилена (C_2H_2) в обоих пламенах. Как видно, результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными. Несмотря на то, что коэффициент избытка горючего ϕ для обоих пламен одинаков (см. табл. 1), по результатам эксперимента суммарная концентрация этих соединений в пламени $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar}$ почти на 55 % больше, чем в пламени $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$. Это согласуется с выводами авторов [27], по наблюдениям которых добавка водорода уменьшает образование C_2 -углеводородов благодаря увеличению скорости реакции $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$ за счет роста концентрации атома водорода. Представляет интерес соотношение максимальных концентраций этана, этилена и ацетилена в обоих пламенах. Данные табл. 3 показывают, что в пламени, содержащем водород, доля ненасыщенных углеводородов меньше (особенно этилена) по сравнению с чисто углеводородным пламенем. Исходя из приведенных результатов, можно предположить, что в богатых пламенах присутствие водорода в горючей смеси препятствует образованию предшественников сажи.

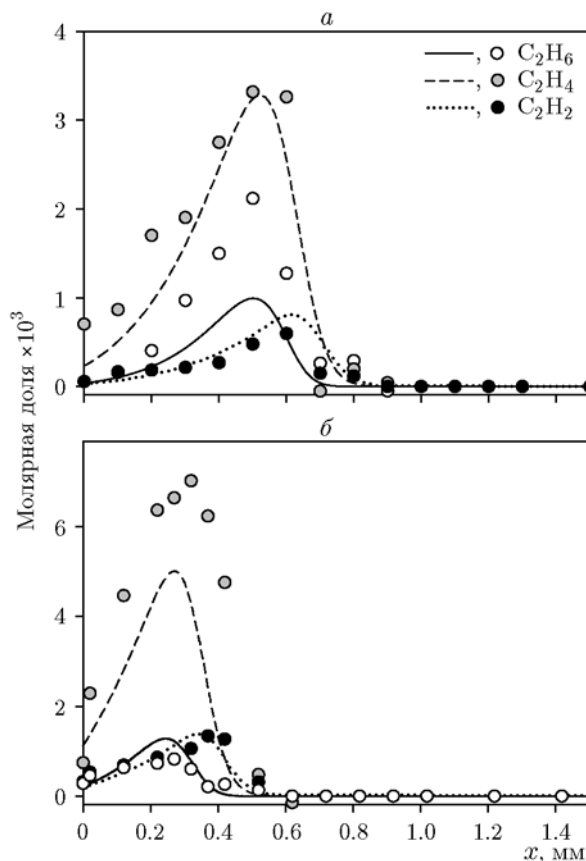


Рис. 10. Профили концентрации C_2H_6 , C_2H_4 и C_2H_2 в пламенах $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ (а) и $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar}$ (б): точки — эксперимент, линии — моделирование

Таблица 3
Доля измеренной максимальной концентрации C_2 -углеводородов относительно их суммарной концентрации в пламени

Пламя смеси	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
$\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$	23.26	67.48	9.26
$\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar}$	7.25	82.15	10.60

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с мягкой ионизацией электронным ударом и путем численного моделирования была изучена химическая структура ламинарных пламен предварительно перемешанных смесей $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ и $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{Ar}$, стабилизированных на плоской горелке при атмосферном давлении. Показано, что присутствие в горючей смеси молекулярного водорода приводит к зна-

чительному снижению скорости образования C_2 -углеводородов. При этом доля ненасыщенных соединений этилена и ацетилена также становится меньше.

Установлено, что при горении многотопливных смесей скорость окисления различных топлив различна. Это объясняется взаимным влиянием продуктов окисления каждого топлива на скорость расходования другого. Так, в пламени, содержащем водород и углеводороды, скорость расходования H_2 замедляется за счет его образования при взаимодействии атомов H с метильным радикалом и другими углеводородсодержащими продуктами окисления углеводородов. В этом же пламени образование метана происходит благодаря рекомбинации радикалов CH_3 и H .

ЛИТЕРАТУРА

1. **Warnatz J.** The structure of laminar alkane-, alkene-, and acetylene flames // Proc. Symp. (Intern.) Combust. — 1981. — V. 18, N 1. — P. 369–384.
2. **El Bakali A., Dagaut P., Pillier L., Desgroux P., Pauwels J.-F., Rida A., Meunier P.** Experimental and modeling study of the oxidation of natural gas in a premixed flame, shock tube, and jet-stirred reactor // Combust. Flame. — 2004. — V. 137. — P. 109–128.
3. **Scholte T. G., Vaags P. B.** The burning velocity of hydrogen-air mixtures and mixtures of some hydrocarbons with air // Combust. Flame. — 1959. — V. 3. — P. 495–501.
4. **Yamaoka I., Tsuji H.** Determination of burning velocity using counterflow flames // Proc. Symp. (Intern.) Combust. — 1984. — V. 20, N 1. — P. 1883–1892.
5. **Tseng L. K., Ismail M. A., Faeth G. M.** Laminar burning velocities and Markstein numbers of hydrocarbon-air flames // Combust. Flame. — 1993. — V. 95. — P. 410–426.
6. **Bosschaert K. J., de Goey L. P. H.** The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method // Combust. Flame. — 2004. — V. 136. — P. 261–269.
7. **Fotache C. G., Wang H., Law C. K.** Ignition of ethane, propane, and butane in counterflow jets of cold fuel versus hot air under variable pressures // Combust. Flame. — 1999. — V. 117. — P. 777–794.
8. **Burcat A., Scheller K., Lifshitz A.** Shock-tube investigation of comparative ignition delay times for C_1 – C_5 alkanes // Combust. Flame. — 1971. — V. 16. — P. 29–33.
9. **Healy D., Kalitan D. M., Aul C. J., Petersen E. L., Bourque G., Curran H. J.** Oxidation of C_1 – C_5 alkane quinary natural gas mixtures at high pressures // Energy Fuels. — 2010. — V. 24. — P. 1521–1528.
10. **Holton M. M., Gokulakrishnan P., Klassen M. S., Roby R. J., Jackson G. S.** Second-law heat release modeling of a compression ignition engine fueled with blends of palm biodiesel // J. Eng. Gas Turbine Power. — 2010. — V. 132. — 091502.
11. **Beerer D. J., McDonell V. G.** An experimental and kinetic study of alkane autoignition at high pressures and intermediate temperatures // Proc. Combust. Inst. — 2011. — V. 33. — P. 301–307.
12. **Kamada T., Nakamura H., Tezuka T., Hasegawa S., Maruta K.** Study on combustion and ignition characteristics of natural gas components in a micro flow reactor with a controlled temperature profile // Combust. Flame. — 2014. — V. 161. — P. 37–48.
13. **Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Lutz A. E., Vincitore A. M., Senkan S. M.** Chemical kinetic modeling of a methane opposed-flow diffusion flame and comparison to experiments // Proc. Combust. Inst. — 1998. — V. 27, N 1. — P. 605–613.
14. **Petrova M. V., Williams F. A.** A small detailed chemical-kinetic mechanism for hydrocarbon combustion // Combust. Flame. — 2006. — V. 144. — P. 526–544.
15. **Natural gas III**, Combustion Chemistry Centre, National University of Ireland, Galway. — <http://c3.unigalway.ie/naturalgas3.html>.
16. **Wang H., You X., Joshi A. V., Davis S. G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C. K.** USC Mech Version II. High-temperature combustion reaction model of $H_2/CO/C_1$ – C_4 compounds. — http://ignis.usc.edu/USC_Mech.II.htm, May 2007.
17. **SAUDI ARAMCO mechanism release v. 2.0**, Combustion Chemistry Centre, National University of Ireland, Galway, 2016. — <http://c3.nuigalway.ie/aramco2/download.html>.
18. **Donohoe N., Heufer A., Metcalfe W. K., Curran H. J., Davis M. L., Mathieu O., Plichta D., Morones A., Petersen E. L., Güthe F.** Ignition delay times, laminar flame speeds, and mechanism validation for natural gas/hydrogen blends at elevated pressures // Combust. Flame. — 2014. — V. 161. — P. 1432–1443.
19. **Yu G., Law C. K., Wu C. K.** Laminar flame speeds of hydrocarbon + air mixtures with hydrogen addition // Combust. Flame. — 1986. — V. 63. — P. 339–347.
20. **Halter F., Chauveau C., Djebaïli-Chaumeix N., Gökalp I.** Characterization of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of

- methane-hydrogen-air mixtures // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30. — P. 201–208.
21. **Hu E., Huang Z., He J., Jin C., Zheng J.** Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane-hydrogen-air flames // Intern. J. Hydrogen Energy. — 2009. — V. 34. — P. 4876–4888.
 22. **Ilbasa M., Crayford A. P., Yilmaz I., Bowen P. J., Syred N.** Laminar-burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-methane-air mixtures: An experimental study // Intern. J. Hydrogen Energy. — 2009. — V. 31. — P. 1768–1779.
 23. **Coppens F. H. V., Konnov A. A.** The effects of enrichment by H₂ on propagation speeds in adiabatic flat and cellular premixed flames of CH₄ + O₂ + CO₂ // Fuel. — 2008. — V. 87. — P. 2866–2870.
 24. **Konnov A. A., Riemeijer R., de Goey L. P. H.** Adiabatic laminar burning velocities of CH₄ + H₂ + air flames at low pressures // Fuel. — 2010. — V. 89. — P. 1392–1396.
 25. **Hermanns R. T. E., Konnov A. A., Bastiaans R. J. M., de Goey L. P. H., Lucka K., Kohne H.** Effects of temperature and composition on the laminar burning velocity of CH₄ + H₂ + O₂ + N₂ flames // Fuel. — 2010. — V. 89. — P. 114–121.
 26. **Dagaut P., Dayma G.** Hydrogen-enriched natural gas blend oxidation under high-pressure conditions: Experimental and detailed chemical kinetic modelling // Intern. J. Hydrogen Energy. — 2006. — V. 31. — P. 505–515.
 27. **De Ferrieres S., El Bakali A., Lefort B., Montero M., Pauwels J. F.** Experimental and numerical investigation of low-pressure laminar premixed synthetic natural gas/O₂/N₂ and natural gas/H₂/O₂/N₂ flames // Combust. Flame. — 2008. — V. 154, N 3. — P. 601–623.
 28. **Botha J. P., Spalding D. B.** The laminar flame speed of propane/air mixtures with heat extraction from the flame // Proc. Roy. Soc. Lond. A. — 1954. — V. 225. — P. 71.
 29. **Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Mokrushin V. V., Shmakov A. G.** Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in H₂/O₂/Ar flame studied by molecular beam mass spectrometry // Combust. Sci. Technol. — 1996. — V. 116–117, N 1–6. — P. 51–67.
 30. **Cool T. A., Nakajima K., Taatjes K. A., McIlroy A., Westmoreland P. R., Law M. E., Morel A.** Studies of a fuel-rich propane flame with photoionization mass spectrometry // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30. — P. 1681–1688.
 31. **Gerasimov I. E., Knyazkov D. A., Yakimov S. A., Bolshova T. A., Shmakov A. G., Korobeinichev O. P.** Structure of atmospheric-pressure fuel-rich premixed ethylene flame with and without ethanol // Combust. Flame. — 2012. — V. 159, N 5. — P. 1840–1850.
 32. **Kaskan W. E.** The dependence of flame temperature on mass burning velocity // Proc. Combust. Inst. — 1957. — V. 6. — P. 134–141.
 33. **Shaddix C. R.** Correcting thermocouple measurements for radiation loss: a critical review // Proc. 33rd National Heat Transfer Conference, HTD99-282, Albuquerque, New Mexico, 1999.
 34. **Shmakov A. G., Korobeinichev O. P., Rybitskaya I. V., Chernov A. A., Knyazkov D. A., Bolshova T. A., Konnov A. A.** Formation and consumption of NO in H₂ + O₂ + N₂ flames doped with NO or NH₃ at atmospheric pressure // Combust. Flame. — 2010. — V. 157, N 3. — P. 556–565.
 35. **Коробейничев О. П., Терещенко А. Г., Емельянов И. Д., Рудницкий А. Л., Федоров С. Ю., Куйбида Л. В., Лотов В. В.** К обоснованию зондового масс-спектрометрического метода исследования структуры пламен с узкими зонами горения // Физика горения и взрыва. — 1985. — Т. 21, № 5. — С. 22–28.
 36. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.** PREMIX. A Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames // Sandia National Laboratory Report SAND85-8240. — 1985.
 37. **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 Laboratory Report SAND89-8009. — 1989.
 38. **Turanyi T., Zsely I. G., Frouzakis C.** KINALC: A CHEMKIN based program for kinetic analysis. — <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>.
 39. **Turanyi T.** Mechmod version 1.4: Program for the transformation of kinetic mechanisms. — <http://www.chem.leeds.ac.uk/>.

Поступила в редакцию 16/XII 2016 г.