

УДК. 536.64

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭНТАЛЬПИИ ВО ФРОНТЕ ОДНОМЕРНОГО ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ

В. А. Бунев, А. А. Коржавин, В. М. Шварцберг

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

Численно исследовано распределение энтальпии во фронте одномерных пламен гомогенных смесей водорода, пропана, формальдегида и метанола с воздухом. Показано, что в отличие от классических представлений распределение энтальпии имеет более сложный характер: возможен как ее рост, так и понижение относительно начального значения. Конкретный вид распределения определяется, в том числе, и промежуточными компонентами, образующимися во фронте пламени, поскольку они также являются носителями химической энергии и переносят ее благодаря диффузии.

Ключевые слова: энтальпия, водород, формальдегид, пропан, метанол, фронт пламени, численное моделирование.

DOI 10.15372/FGV20160104

Вопрос о влиянии числа Льюиса на тепло- и массоперенос во фронте плоского ламинарного адиабатического пламени предварительно перемешанной смеси представляет интерес в связи с распределением химической и тепловой энергии в таких пламенах. В свое время предпринимались попытки решить эту задачу аналитически. Так, в [1–3] при рассмотрении вопроса о распределении энтальпии во фронте плоского адиабатического пламени предполагалось следующее. Если коэффициент диффузии недостающего компонента горючей смеси не равен коэффициенту температуропроводности, то химическая энергия диффундирует со скоростью, отличной от тепловой. Поэтому сумма их в разных сечениях пламени может варьироваться. В работе [2] были рассмотрены три распределения энтальпии в пламенах: ее увеличение, ее уменьшение во фронте пламени и случай, когда энтальпия не изменяется. В бедных смесях водорода с воздухом недостающий компонент, молекулярный водород, несущий в себе химическую составляющую энтальпии, имеет высокий коэффициент диффузии и, соответственно, переносит ее в более высокотемпературную область пламени. Поскольку коэффициент температуропроводности смеси меньше коэффициента диффу-

зии водорода, то в месте, откуда произошла утечка химической составляющей энтальпии, суммарное значение энтальпии будет меньше начального. Для этого случая в [1, 2] приведен рисунок с провалом энтальпии в ее распределении во фронте пламени. Такие представления возникли при попытках решить систему уравнений, описывающих распространение пламени. При этом, естественно, использовали грубое приближение для члена, определяющего тепловыделение, в котором сложная, многостадийная кинетика заменялась одной реакцией. В этом случае компонентом, переносящим химическую составляющую энтальпии, считали только недостающий компонент горючей смеси.

Отметим, что в [1, 2] не идет речь об изменении энтальпии некоторой термодинамической системы по мере продвижения системы от реагентов к продуктам горения. Очевидно, что любая заранее выбранная система в исходной смеси при прохождении фронта будет меняться за счет убыли или притока частиц через границу этой системы. Поэтому в [1, 2] говорится о различных термодинамических системах в каждом элементарном объеме в различных сечениях фронта, которым соответствуют определенные энтальпии. Соответственно, в [1, 2] речь идет о распределении энтальпии в зоне пламени.

Очевидно, что горение горючих газов невозможно без окислителя. Поэтому необходи-

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

© Бунев В. А., Коржавин А. А., Шварцберг В. М., 2016.

мо учитывать поведение окислителя во фронте пламени и его коэффициент диффузии. Кроме того, во фронте пламени, помимо продуктов горения, образуются промежуточные компоненты, вклад которых в химическую составляющую энтальпии заранее не известен, но возможен. Естественно, исследователи [1–3] понимали, что им не хватает точных сведений о кинетике реакций при высокой температуре, а также о коэффициентах переноса. Поэтому в [1] было предложено отложить рассмотрение этого сложного вопроса до получения больших знаний о процессах газового горения. А в работе [4] отмечалось, что попытки решить уравнения для распространения пламени на основе сильно упрощенной кинетики, предпринимаемые ранее, представляют в настоящее время в значительной мере исторический интерес.

Цель данной работы — численными методами исследовать распределение энтальпии во фронте пламени смесей водорода и некоторых горючих с воздухом в широком диапазоне значений коэффициента избытка горючего и на основе полученных результатов проверить правильность классических представлений о распределении энтальпии во фронте адиабатического пламени.

Наиболее простым способом выяснить характер распределения энтальпии во фронте пламени является суммирование энтальпий каждого компонента в каждой точке фронта. Для этого необходимо знать состав смеси и ее температуру, которые можно определить путем численного моделирования.

Энтальпия каждого компонента в произвольном сечении фронта вычисляется следующим образом [5, 6]:

$$\frac{H_k}{RT} = a_{1k} + a_{2k} \frac{T}{2} + a_{3k} \frac{T^2}{3} + a_{4k} \frac{T^3}{4} + a_{5k} \frac{T^4}{5} + \frac{a_{6k}}{T}.$$

Коэффициенты a_{jk} для двух температурных областей приведены в базе термодинамических данных используемого в расчетах механизма (всего 12 значений для одного реагента).

В настоящей работе рассматривались смеси водорода с воздухом. Поскольку коэффициент диффузии водорода заметно больше по сравнению с другими газовыми топливами, характер распределения энтальпии в таких пламенах должен быть выражен наиболее ярко.

Рассматривались также пламена газовых топлив с большой молекулярной массой и, следовательно, с существенно меньшим коэффициентом диффузии.

Численное моделирование распространения пламени проводилось с помощью пакета программ [5, 6] для смесей водорода с воздухом, кинетической схемы Коннова [7] для смесей формальдегида с воздухом и схемы [8] для смесей метанола с воздухом. Точность расчета и сходимость решения определяются числом точек в области интегрирования. В данной работе их было более 200. При моделировании расчетная область составляла 38 см.

Для того чтобы определить характер ожидаемого по [2] распределения энтальпии в исследуемом пламени, необходимо знать коэффициенты диффузии недостающих компонентов и температуропроводности смесей. В настоящей работе эти коэффициенты рассчитывались по данным из базы [6], составной частью которой является программа [9].

Коэффициенты диффузии k -го компонента в смеси газов рассчитывались по формуле

$$D_{km} = (1 - Y_k) / \sum_{j \neq k}^K \frac{X_j}{D_{jk}},$$

где Y_k , X_k — соответственно массовая и молярная доли частицы k .

Температуропроводность определяли по формуле

$$\alpha = \frac{\lambda_m}{c_{pm} \rho_m},$$

где λ_m , c_{pm} , ρ_m — теплопроводность, теплоемкость и плотность смеси. Теплопроводность смеси вычисляли через теплопроводности компонентов при температуре 373 К (298 К для пропана):

$$\lambda_m = \frac{1}{2} \left(\sum_{k=1}^K X_k \lambda_k + 1 / \sum_{k=1}^K \frac{X_k}{\lambda_k} \right).$$

Рассчитанные значения соответствующих коэффициентов для различных горючих смесей приведены ниже.

Для смеси 18 % H_2 + воздух (бедная смесь) коэффициент диффузии водорода в смеси равен $D = 1.142 \text{ см}^2/\text{с}$, а коэффициент температуропроводности смеси — $\alpha = 0.278 \text{ см}^2/\text{с}$, т. е.

$D > \alpha$. В соответствии с [2] ожидаемое распределение энтальпии должно иметь снижение в зоне подогрева. Для смеси 42 % H_2 + воздух (богатая смесь) коэффициент диффузии кислорода в смеси равен $0.25 \text{ см}^2/\text{с}$, а коэффициент температуропроводности смеси — $0.58 \text{ см}^2/\text{с}$, т. е. $D < \alpha$. В соответствии с [2] ожидаемое распределение энтальпии должно иметь повышение в зоне подогрева. Для смеси 70 % H_2 + воздух (богатая смесь) коэффициент диффузии кислорода в смеси равен $0.69 \text{ см}^2/\text{с}$, коэффициент температуропроводности смеси — $0.86 \text{ см}^2/\text{с}$, т. е. $D < \alpha$. В соответствии с [2] ожидаемое распределение энтальпии должно иметь повышение в зоне подогрева.

Согласно [1–3] в распределении энтальпии во фронте пламени бедной смеси водорода с воздухом должен быть один минимум. Однако численное моделирование дает совершенно другой результат. На рис. 1 видно, что во всех исследованных пламенах энтальпия вначале растет, затем уменьшается ниже начальной с последующим приближением к начальному значению снизу, в том числе и в случае очень богатой смеси. Можно сделать вывод, что распределение энтальпии в этих пламенах не определяется соотношением коэффициентов диффузии и температуропроводности в исходной горючей смеси.

Анализ результатов численного моделирования показал, что главными компонентами бедной смеси, вносящими основной вклад в суммарную энтальпию в точке фронта с мак-

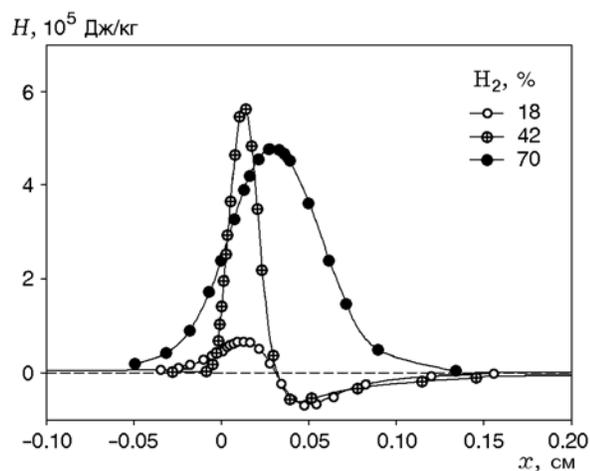


Рис. 1. Распределение энтальпии в пламени смесей водорода с воздухом различного состава ($T_0 = 300 \text{ К}$, $p = 0.1 \text{ МПа}$)

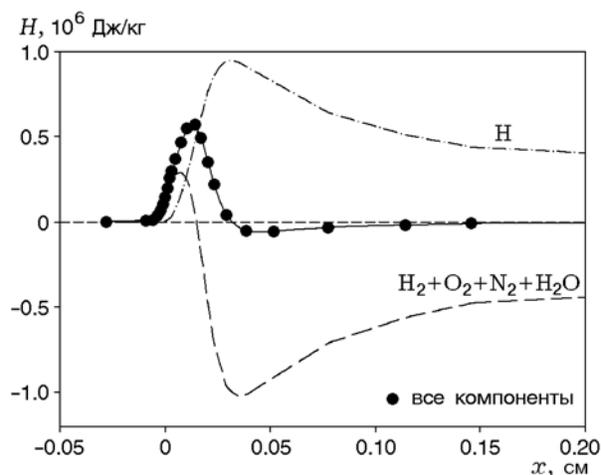


Рис. 2. Распределение энтальпии в пламени смеси 42 % водорода + воздух ($T_0 = 300 \text{ К}$, $p = 0.1 \text{ МПа}$)

симумом энтальпии, являются молекулярный водород, молекулярный кислород, вода и молекулярный азот. Для смеси с 42 % H_2 к этим компонентам добавляется атомарный водород (рис. 2). Все компоненты, кроме воды, при повышенной температуре характеризуются положительным значением энтальпии.

Для богатой смеси с 70 % H_2 объяснение полученного численным методом профиля энтальпии может совпадать с классическим представлениями: избыток энтальпии обусловлен более высоким коэффициентом температуропроводности смеси ($\alpha = 0.86 \text{ см}^2/\text{с}$) по срав-

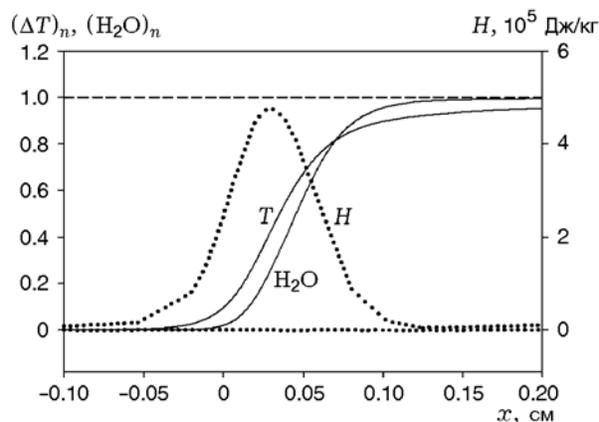


Рис. 3. Распределение энтальпии, нормированного прироста температуры и нормированной концентрации воды в пламени смеси 70 % водорода + воздух ($T_0 = 300 \text{ К}$, $p = 0.1 \text{ МПа}$)

нению с коэффициентом диффузии кислорода ($D = 0.69 \text{ см}^2/\text{с}$). Это иллюстрирует рис. 3, на котором представлены зависимости нормированного прироста температуры $(\Delta T)_n = (T - T_0)/(T_{eq} - T_0)$ и нормированной концентрации воды $(\text{H}_2\text{O})_n = \text{H}_2\text{O}(x)/(\text{H}_2\text{O})_{eq}$ от координаты во фронте пламени этой смеси. Здесь индексы означают следующее: n — нормированное значение, 0 — начальное, eq — равновесное. Видно, что рост температуры опережает рост концентрации воды — основного источника тепла. Такое опережение может быть обусловлено диффузией в низкотемпературную зону атомов водорода, которых достаточно много в зоне реакции богатых пламен, где они либо реагируют с кислородом, либо рекомбинируют с выделением тепла, создавая избыток энтальпии в зоне подогрева. Как показано в [10], диффузия атома Н в низкотемпературную зону приводит к образованию HO_2 с последующей реакцией $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$. Гидроксил, реагируя с водородом, образует воду ($\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$). В этих реакциях при образовании HO_2 , OH и H_2O выделяется тепло. Области образования OH из HO_2 и H_2O из OH смещены относительно друг друга по координате во фронте пламени. Другими словами, диффузия атома Н переносит химическую энергию из высокотемпературной области в низкотемпературную.

На рис. 4 приведены профили молярных концентраций Н, OH и HO_2 для пламени смеси, содержащей 42 % H_2 . Видно, что профиль OH имеет два максимума. Первый максимум наблюдается в низкотемпературной области и является следствием превращений $\text{H} \rightarrow \text{HO}_2 \rightarrow$

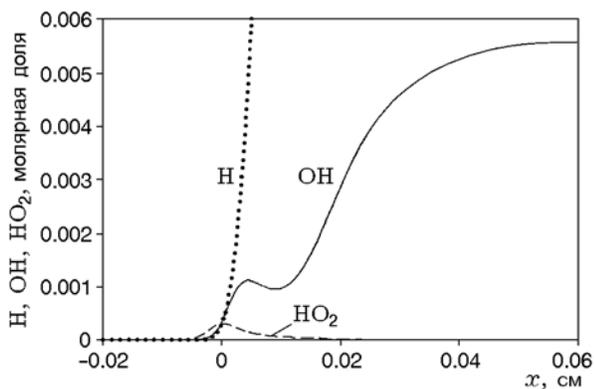


Рис. 4. Профили концентраций атомов Н, гидроксила и HO_2 в пламени смеси 42 % H_2 + воздух ($T_0 = 300 \text{ К}$, $p = 0.1 \text{ МПа}$)

OH . Максимум в профиле HO_2 располагается перед первым максимумом в профиле OH , поскольку образование OH следует за образованием HO_2 .

Для смеси 10 % CH_2O + воздух (бедная смесь) коэффициент диффузии формальдегида в смеси равен $0.223 \text{ см}^2/\text{с}$, а коэффициент температуропроводности смеси — 0.303 , т. е. $D < \alpha$. В соответствии с [2] ожидаемое распределение энтальпии должно иметь повышение в зоне подогрева. Для смеси 66 % CH_2O + воздух (богатая смесь) коэффициент диффузии кислорода в смеси равен $0.25 \text{ см}^2/\text{с}$, а коэффициент температуропроводности смеси — $0.21 \text{ см}^2/\text{с}$, т. е. $D > \alpha$. В соответствии с [2] ожидаемое распределение энтальпии должно иметь снижение в зоне подогрева. Из результатов численных исследований, приведенных на рис. 5, видно, что для смесей формальдегида с воздухом распределения энтальпии в бедных и богатых пламенах имеют различный характер, не совпадающий с классическими представлениями.

Для пламени 35 % CH_3OH + воздух (богатая смесь) коэффициент диффузии кислорода в смеси равен $0.263 \text{ см}^2/\text{с}$, а коэффициент температуропроводности смеси — $0.195 \text{ см}^2/\text{с}$, т. е. $D > \alpha$. В соответствии с [2] ожидаемое распределение энтальпии должно иметь снижение в зоне подогрева. Однако энтальпия во фронте пламени в этой смеси растет с последующим снижением до начального значения. Как следует из рис. 6, рост энтальпии вызван образованием молекулярного водорода, имеюще-

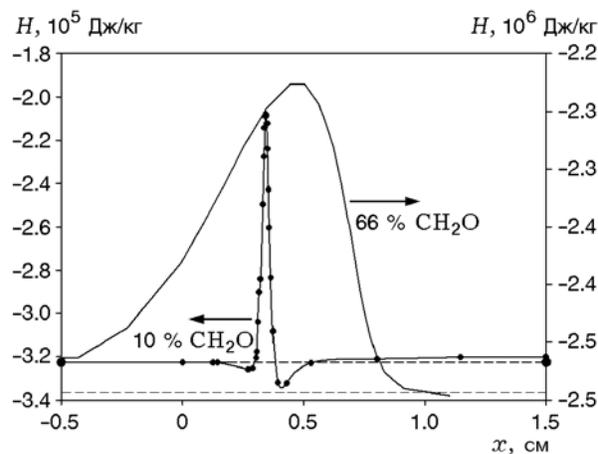


Рис. 5. Распределение энтальпии в пламенах, содержащих 10 и 66 % CH_2O ($T_0 = 373 \text{ К}$, $p = 0.1 \text{ МПа}$)

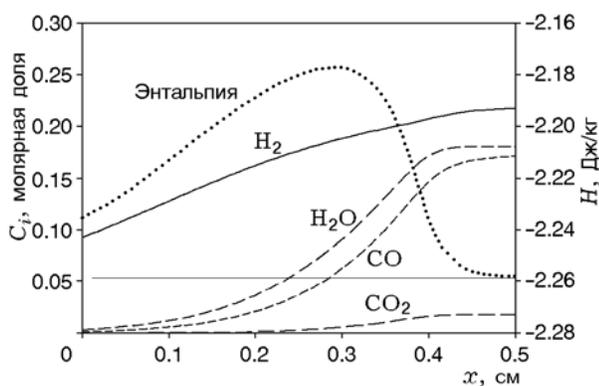


Рис. 6. Распределение энтальпии и профили концентраций H_2 , H_2O , CO и CO_2 в пламени смеси 35 % CH_3OH + воздух ($T_0 = 373$ К, $p = 0.1$ МПа)

го положительное значение энтальпии при повышенной температуре. В этом пламени молярная концентрация образующегося молекулярного водорода высока (0.23). Образование же H_2O , CO и CO_2 , имеющих отрицательные значения энтальпии образования, происходит существенно позднее молекулярного водорода. Соответственно, перенос химической энергии во фронте пламени обусловлен не только исходными компонентами смеси, но и промежуточными и конечными компонентами.

На рис. 7 показан профиль концентрации молекулярного водорода и профиль скорости его образования W в богатом пламени метанол/воздух. Обращает на себя внимание узкая зона образования H_2 . Видно, что образо-

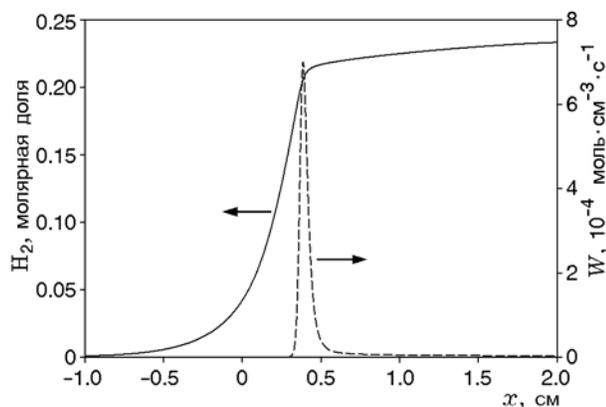


Рис. 7. Профили концентрации H_2 и скорости его образования W в пламени смеси 35 % CH_3OH + воздух ($T_0 = 373$ К, $p = 0.1$ МПа)

вавшийся водород за счет диффузии проникает далеко в свежую смесь. В зоне, где H_2O , CO и CO_2 еще не появляются, но наблюдается рост температуры, энтальпия должна расти за счет того, что при повышенной температуре энтальпии H_2 , N_2 и O_2 положительные. Снижение энтальпии возможно, только когда в продуктах появляются H_2O , CO и CO_2 , энтальпии образования которых отрицательные.

Для пламени 10 % C_3H_8 + воздух (богатая смесь) коэффициент диффузии кислорода в смеси равен 0.265 cm^2/s , а коэффициент температуропроводности смеси — 0.17 cm^2/s , т. е. $D > \alpha$. В соответствии с [2] ожидаемое распределение энтальпии должно иметь снижение в зоне подогрева. Однако получен максимум [11], без уменьшения энтальпии ниже начального значения.

Таким образом, численное моделирование распространения адиабатического пламени на основе детальной кинетики показало, что распределение энтальпии во фронте пламени не сводится к трем классическим случаям [2]. Химическая составляющая энтальпии переносится не только недостающим компонентом горючей смеси. В распределении энтальпии конкретного пламени могут быть как рост энтальпии, так и снижение относительно начального значения. Промежуточные компоненты, образующиеся во фронте пламени, также являются носителями химической энергии и переносят ее благодаря диффузии. Следовательно, распределение энтальпии во фронте пламени не определяется однозначно соотношением коэффициентов диффузии недостающего компонента и температуропроводности исходной горючей смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. — М.: Мир, 1968.
2. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
3. Zeldovich Y. B., Barenblatt G. I. Theory of flame propagation // Combust. Flame. — 1959. — V. 3. — P. 61.
4. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. — М.: Наука, 1974.
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. **Konnov A. A., De Ruycck J.** A possible new route for NO formation via N_2H_3 // Combust. Sci. Technol. — 2001. — V. 1. — P. 1–46.
8. **Li J., Zhao Z., Kazakov A., Chaos M., Dryer F. L., Scire J. J., Jr.** A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH_2O , and CH_3OH combustion // Intern. J. Chem. Kinet. — 2007. — V. 39. — P. 109.
9. **Kee R. J., Dixon-Lewis G., Warnatz J., Coltrin M. E., Miller J. A.** A Fortran Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multi-component Transport Properties. — Sandia National Laboratories, 1986. — Rep. SAND86-8246, UC-401.
10. **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.
11. **Замашиков В. В., Намятов И. Г., Бунев В. А., Бабкин В. С.** О природе сверхрадиационных температур в богатых углеводородных пламенах // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 38–41.

*Поступила в редакцию 11/XI 2014 г.,
в окончательном варианте — 13/IV 2015 г.*
