

УДК 536.46

ЧИСЛЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ В СМЕСИ $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ ПРИ УМЕРЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

V. Giurcan¹, M. Mitu¹, C. Movileanu¹, D. Razus¹, D. Oancea²¹Ilie Murgulescu Institute of Physical Chemistry, 202 Spl. Independentei, 060021 Bucharest, Romania, maria_mitu@icf.ro²University of Bucharest, Department of Physical Chemistry, 4-12 Blvd. Elisabeta, 030018 Bucharest, Romania

Методом численного моделирования изучены скорости ламинарных пламен предварительно перемешанных стехиометрических смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$, разбавленных 30 ÷ 60 (об.) % N_2 , при различных начальных давлениях (1 ÷ 10 бар) и температурах (273 ÷ 423 К). Моделирование проводилось с помощью программного пакета Cosilab с использованием механизма GRI-Mech 3.0, состоящего из 325 элементарных реакций с участием 53 соединений. Проведено сравнение рассчитанных скоростей пламен с литературными данными. Исследовано влияние начальных параметров (давления, температуры, концентрации N_2) смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ на скорость пламен, их максимальную температуру, скорость тепловыделения и максимальные концентрации промежуточных продуктов горения. С использованием зависимости скорости пламени от начального давления и средней температуры пламени определены общие параметры активации окисления смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$.

Ключевые слова: ламинарная скорость распространения пламени, метан, закись азота, температура пламени, скорость тепловыделения.

DOI 10.15372/FGV20220103

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее важных свойств пламени является скорость его распространения, определяемая как скорость, с которой фронт пламени движется через негоревшую горючую смесь, находящуюся в состоянии покоя. Скорость ламинарного пламени является характеристикой горючей смеси и зависит от концентрации горючего в смеси, от ее начальных давления и температуры. Скорость пламени принципиально важна для анализа процессов горения, разработки и проверки применимости кинетических механизмов горения, прогнозирования характеристик и выбросов загрязняющих продуктов горения [1–3]. Скорость пламени можно использовать для расчета общей энергии активации окисления топлива (общая энергия активации и общий порядок реакции), а также в качестве исходных данных для моделирования распространения взрыва в различных условиях с помощью методов вычислительной гидродинамики [4].

Из-за ограниченности запасов сырой нефти разработка двигателей на альтернативном топливе привлекает большое внимание. Альтернативные виды топлива обычно экологически более чистые, чем дизельное топливо и бензин. Природный газ (около 95 % метана) считается одним из подходящих видов моторного топлива, но он имеет низкую скорость горения [5, 6]. Чтобы ее увеличить, требуется нетрадиционный окислитель, такой, например, как оксид азота N_2O . Он уже использовался в качестве добавки в топливо двигательных установок космических аппаратов и для увеличения мощности двигателей внутреннего сгорания [7–9], а также в качестве окислителя в различных промышленных системах [10].

Ранее сообщалось о многочисленных исследованиях характеристик горения легковоспламеняющихся смесей, содержащих N_2O . Подробные данные о пределах воспламенения можно найти в работах [11–16]. В работе [17] опубликованы индексы распространения дефлаграции смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$ с инертным разбавителем в сферическом сосуде. Описание дефлаграции в смеси $\text{C}_2\text{H}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ в удлинен-

ных сосудах постоянного объема представлено в работе [18]. В [19] изучали характеристики взрыва смесей $\text{H}_2\text{—N}_2\text{O—N}_2$ и $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ с различными коэффициентами избытка горючего. Авторы [19] провели измерения давления взрыва и максимальной скорости его повышения в цилиндрическом сосуде постоянного объема, были определены ламинарные скорости распространения пламен горючее— N_2O в различных условиях. В [20] методом стабилизации пламени на конической горелке были измерены скорости пламен стехиометрических смесей топлива с N_2O , NO и NO_2 (в качестве горючих выбраны H_2 , CO , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 и NH_3) при начальном давлении $10 \div 760$ Торр, однако зависимости скорости пламени от начального давления определены не были. В экспериментах, выполненных на плоской горелке и только при низких давлениях ($30 \div 60$ Торр), была исследована структура пламени и проведена проверка применимости детальных механизмов горения углеводородов в смеси с N_2O или углеводородов с воздухом и добавкой оксида азота [21–27]. По такой же методике в [28, 29] были измерены скорости ламинарных пламен водорода и углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_3$ в смеси с N_2O при давлении 0.08 МПа. В [14] методом записи давления в сосуде постоянного объема были определены скорости пламен метана с оксидом N_2O в присутствии водорода или аммиака.

В работах [30, 31], в которых в качестве топлива использовался водород, и в работе [32] с этиленом в качестве топлива приведены данные о скоростях распространения пламен смесей, разбавленных инертными газами (Ar или N_2). С использованием этих результатов была проверена применимость ряда детальных механизмов. В [33, 34] методом горелки Бунзена были измерены скорости распространения пламен стехиометрических смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$ и $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ при нормальных условиях. В [35] скорости пламен бедных и стехиометрических смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ были определены по изменению давления в сферическом сосуде при различных начальных давлениях и комнатной температуре. В [36] опубликованы новые данные численного исследования предварительно перемешанных пламен метана в окислительной среде $\text{N}_2\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O—Ar—O}_2$.

Цель данной работы заключается в изучении методом кинетического моделирования влияния состава, давления и температуры на распространение адиабатических пламен сте-

хиометрических смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$, разбавленных азотом ($30 \div 60$ % по объему). Стехиометрическая смесь $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$ выбрана из-за удобства сравнения с расчетами по пламенам других смесей горючее— N_2O и с опубликованными экспериментальными данными. Полученные результаты дополняют результаты предыдущих расчетов скорости пламен $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ [35] при повышенных начальных температурах $273 \div 423$ К и давлениях $1 \div 10$ бар. Подтвердить эти результаты затруднительно, поскольку до сих пор нет экспериментальных данных по скорости распространения исследуемых пламен при указанных начальных условиях.

1. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОГРАММЫ

Температуры адиабатического пламени метана с оксидом азота и азотом рассчитывались с помощью пакета 0D COSILAB, разработанного авторами [37] в предположении термодинамического равновесия. В качестве продуктов горения рассматривалось 50 соединений.

Расчет скорости и структуры пламен проводился с помощью пакета 1D COSILAB [37]. При моделировании применялся механизм GRI версии 3.0.3, состоящий из 325 элементарных реакций с участием 53 соединений. В программе используется стационарный метод Ньютона (25 итераций, относительное отклонение 10^{-5} ; абсолютное отклонение 10^{-8}), нестационарный метод Ньютона (15 итераций, относительное отклонение 10^{-4} ; абсолютное отклонение 10^{-6}) или нестационарный метод Эйлера. Значения параметров адаптивной сетки составляли $\text{GRAD} = 0.1$, $\text{CURV} = 0.2$, максимальное отношение размеров соседних ячеек находилось в диапазоне $1.3 \div 1.1$. Расчеты проводились для изобарного горения смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ в диапазоне давлений $1 \div 10$ бар и начальных температур $273.15 \div 423$ К. При этом концентрация азота в горючей смеси варьировалась в диапазоне $30 \div 60$ % (везде далее концентрация приведена по объему). Исходные данные взяты из термодинамических и молекулярных баз данных Sandia National Laboratories, США, в формате CHEMKIN. Рассчитаны скорости распространения, термическая и химическая структура пламени, а также профили скорости тепловыделения во фронте пламени.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Влияние давления, начальной температуры и концентрации разбавителя на скорость распространения пламени

При постоянных начальных составе горючей смеси и температуре скорость пламени S_u смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$ уменьшается с ростом начального давления p_0 . Данные для стехиометрической смеси, разбавленной 40 % азота, приведены на рис. 1. Аналогичная зависимость наблюдалась для исследованных пламен при варьировании начальной температуры в диапазоне $T_0 = 273.15 \div 423$ К. Похожие зависимости $S_u(p)$ получены в расчетах при различных степенях разбавления.

Зависимость вычисленных скоростей ламинарных пламен от давления была проанализирована с помощью эмпирического степенного закона в соответствии с работами [38–40], в которых эта зависимость изучалась экспериментально:

$$S_u = S_{u,ref}(p/p_{ref})^\nu. \quad (1)$$

Здесь $S_{u,ref}$ — рассчитанная скорость пламени при исходном (эталонном) давлении p_{ref} , ν — барический коэффициент.

Барические коэффициенты вычисленных скоростей пламен приведены в табл. 1. Они были рассчитаны с помощью нелинейного регрес-

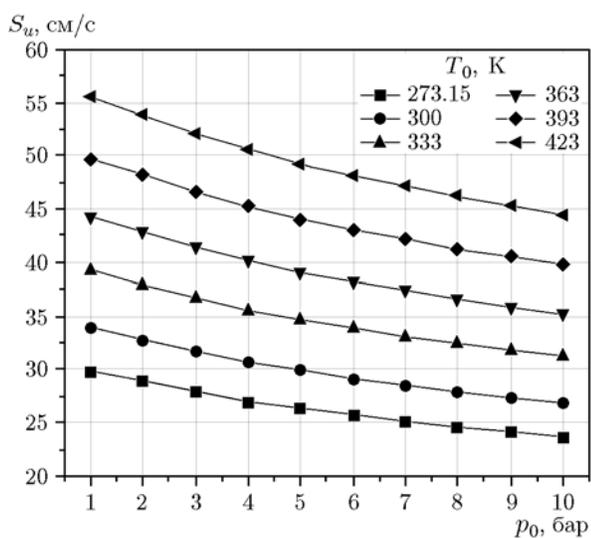


Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$ при разбавлении 40 % N_2 от начального давления

Таблица 1
Барические коэффициенты рассчитанных скоростей распространения пламен стехиометрических смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ при различных начальных температурах

$[\text{N}_2]$, % (об.)	T_0 , К	$-\nu$	r_n^2
30	300	0.091 ± 0.009	0.958
	273	0.102 ± 0.006	0.962
40	300	0.101 ± 0.007	0.960
	333	0.101 ± 0.007	0.960
	363	0.098 ± 0.007	0.960
	396	0.098 ± 0.006	0.960
	423	0.097 ± 0.006	0.960
50	300	0.112 ± 0.009	0.945
	273	0.118 ± 0.010	0.948
60	300	0.118 ± 0.008	0.958
	333	0.117 ± 0.010	0.946
	363	0.117 ± 0.009	0.949
	396	0.117 ± 0.010	0.948
	423	0.116 ± 0.010	0.945

сионного анализа $S_u = f(p)$, атмосферное давление выбрано в качестве эталонного.

Как показали исследования [36, 41–44], для большинства смесей горючего с воздухом барический коэффициент ν имеет отрицательные значения от -0.4 до -0.1 и сильно изменяется при варьировании коэффициента избытка горючего и при увеличении степени разбавления азотом. При постоянном составе горючей смеси коэффициент ν слабо зависит от начальной температуры, что соответствует ранее полученным данным.

Барические коэффициенты представляют собой количественное выражение чувствительности скорости к изменению давления. Их низкие значения (от -0.12 до -0.09) указывают на низкую чувствительность скорости пламени $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ к изменению давления. Ранее об аналогичных зависимостях для пламен $\text{H}_2\text{—O}_2\text{—N}_2$ сообщалось в [45, 46], для пламен смесей углеводорода с воздухом — в [40, 47]. Слабая зависимость от давления ($\nu = 0.1 \div 0.05$) установлена для стехиометрической смеси $\text{H}_2\text{—O}_2$, разбавленной азотом до концентрации ниже 30 % [48]. Однако для тех же смесей с разбавлением выше 30 % N_2 влия-

ние давления на скорость пламени усиливается ($\nu = 0.1 \div 0.3$). Авторы [49–51] подтвердили зависимость барического коэффициента от температуры и степени разбавления для пламени $\text{H}_2\text{—O}_2\text{—N}_2$.

Расчитанные барические коэффициенты скоростей пламен стехиометрических смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ несколько выше, чем у измеренных скоростей. Например, по данным [35] при комнатной температуре $\nu = -0.156$ при концентрации азота в горючей смеси 50 % и $\nu = -0.145$ при $[\text{N}_2] = 60$ %. Полученные барические коэффициенты также выше значений, характерных для пламени стехиометрической метановоздушной смеси ($\nu = -0.40$ [44], $\nu = -0.37$ [52], $\nu = -0.28$ [39], $\nu = -0.26$ [40]).

Предварительный подогрев горючих смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ приводит, естественно, к увеличению скоростей пламен вне зависимости от состава горючей смеси. На рис. 2 показаны данные для стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$, разбавленной 60 % азота, при различных начальных давлениях. Аналогичные зависимости получены для других исследованных систем, например, для стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$ с различной степенью разбавления азотом при постоянном начальном давлении.

Зависимость скорости пламени от начальной температуры анализировалась с помощью эмпирического степенного закона, ранее использовавшегося для анализа многих других

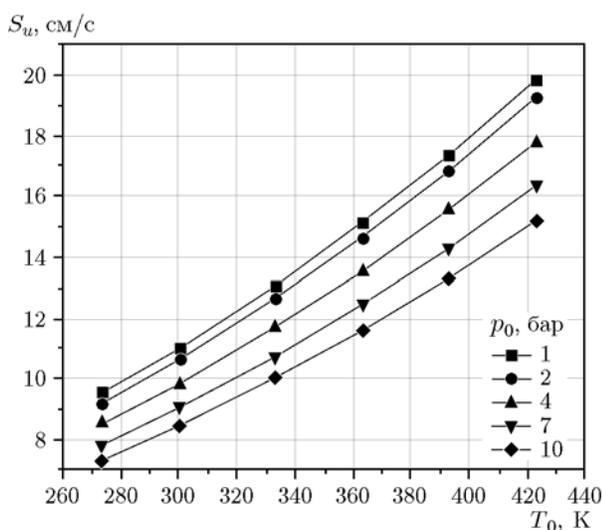


Рис. 2. Зависимость скорости распространения пламени стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$ при разбавлении 60 % N_2 от начальной температуры

Таблица 2
Термические коэффициенты
расчитанных скоростей распространения
пламен смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$
при различных начальных давлениях

$[\text{N}_2]$, % (об.)	p_0 , бар	μ	r_n^2
30	1.0	0.943 ± 0.011	0.999
	1.0	1.421 ± 0.015	0.999
40	3.0	1.430 ± 0.016	0.999
	5.0	1.436 ± 0.019	0.999
	7.0	1.444 ± 0.018	0.999
	10.0	1.452 ± 0.018	0.999
50	1.0	1.520 ± 0.017	0.999
	1.0	1.697 ± 0.020	0.999
60	3.0	1.703 ± 0.023	0.999
	5.0	1.705 ± 0.023	0.999
	7.0	1.705 ± 0.023	0.999
	10.0	1.702 ± 0.023	0.999

измеренных скоростей пламен [38–40] горючих смесей:

$$S_u = S_{u,ref}(T/T_{ref})^\mu, \quad (2)$$

где $S_{u,ref}$ — рассчитанная скорость пламени при эталонной температуре T_{ref} , μ — термический коэффициент. При $T_{ref} = 298$ К коэффициенты μ скоростей пламен смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$, разбавленных азотом, были рассчитаны путем нелинейного регрессионного анализа зависимости $S_u = f(T)$ при нескольких начальных давлениях. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Найденные термические коэффициенты близки к тем, что характерны для смесей алканов с воздухом [38, 41, 53]. При начальном атмосферном давлении термические коэффициенты находятся в диапазоне $\mu = 0.94 \div 1.70$ и увеличиваются с ростом концентрации разбавителя, но очень мало изменяются в заданном диапазоне давления.

Из табл. 1, 2 видно, что барические и термические коэффициенты ламинарных пламен зависят от степени разбавления (рис. 3). Расчетные скорости ламинарного горения стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ уменьшаются квазилинейно с концентрацией азота независимо от начальных условий. Об этой зависимости для пламен углеводород — окис-

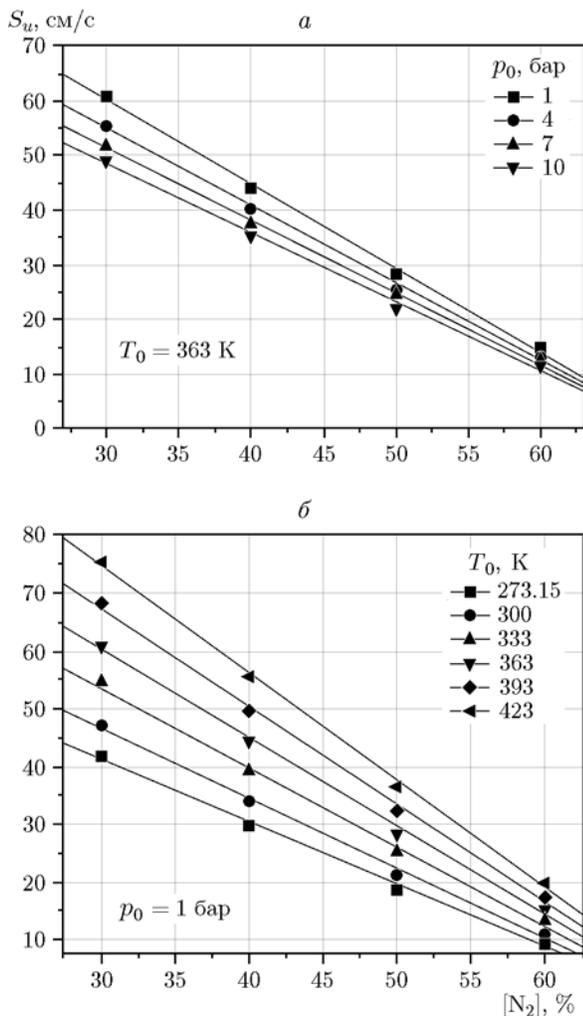


Рис. 3. Зависимость скорости распространения пламени смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$ от разбавления ее азотом при различных начальных давлениях (а) и температурах (б)

литература — разбавитель ранее сообщалось в [40, 54]. Авторы [31] обнаружили аналогичную особенность для пламен $\text{H}_2\text{—N}_2\text{O—N}_2$. Графики, построенные для пламен с ограниченным диапазоном концентраций разбавителя, можно экстраполировать, чтобы оценить скорости пламен при других степенях разбавления.

Сравнение полученных результатов с доступными литературными данными подтверждает такую же тенденцию для экспериментальных и расчетных скоростей пламен при нормальных условиях (рис. 4). По данным [28] скорость пламени стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$, разбавленной 52 % N_2 , при $p = 0.8$ бар составила $S_u = 24.2$ см/с (значение приведено с поправкой на растяжение). Изме-

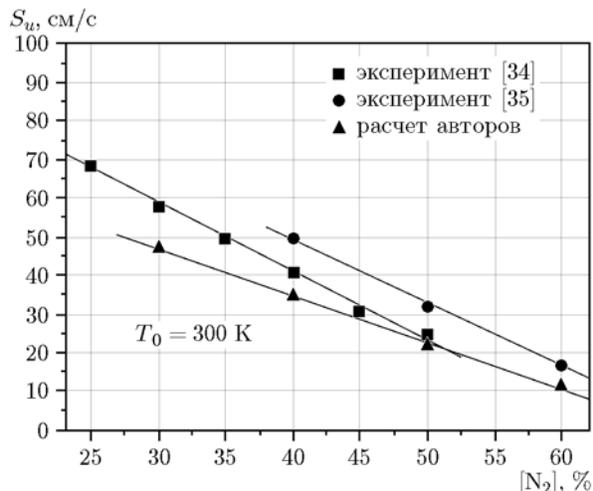


Рис. 4. Экспериментальные и рассчитанные скорости пламени стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ при комнатной начальной температуре и атмосферном давлении

нение проводилось с использованием плоской горелки. Эти результаты измерения совпадают с данными [34], полученными аналогичным методом при нормальных условиях. Скорости пламен, установленные в бомбе постоянного объема [35], несколько выше измерений в стационарном пламени из-за отсутствия поправки на растяжение. Однако их изменение в зависимости от степени разбавления азотом аналогично.

Уменьшение скорости пламен с увеличением разбавления объясняется изменением общей скорости глобальной реакции и температуры пламени. Разбавитель не участвует в реакции, выполняя двойную функцию поглощения и рассеивания тепла. Более того, введение разбавителя в горючую смесь приводит к уменьшению содержания топлива и, следовательно, доступного количества выделяемого тепла, в силу чего снижаются температура пламени и скорость его распространения [55, 56]. Изменение этих свойств смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ при атмосферном давлении показано на рис. 5, при этом были использованы данные, полученные при различных начальных температурах и степенях разбавления. Температура и скорость пламени возрастают с подъемом начальной температуры при всех степенях разбавления. Однако крутизна зависимостей разная в соответствии с разными теплофизическими свойствами смесей (теплоемкость, теплопроводность и скорость их реакции). Как и

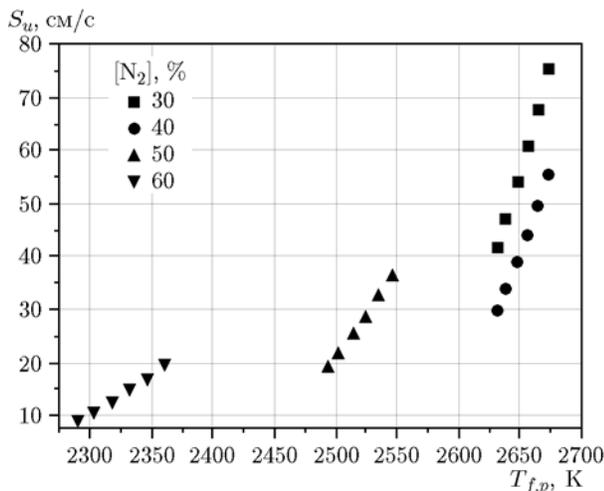


Рис. 5. Рассчитанные скорости и адиабатические температуры пламен смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$:

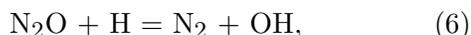
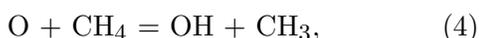
серия данных по каждой смеси содержит результаты расчета при различных начальных температурах и давлении 1 бар

ожидалось, скорость пламени растет из-за увеличения значений нормальных скоростей реакций.

2.2. Структура пламен $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$

Структуру пламени предварительно перемешанной смеси характеризуют такие важные параметры, как температура, концентрации химических соединений во фронте пламени, объемная скорость тепловыделения.

На рис. 6 показаны профили температуры и концентрации ряда основных компонентов и нескольких радикалов в пламени $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—30\% N}_2$ при нормальных условиях. Горение начинается с термической диссоциации N_2O , которая приводит к образованию радикалов (H , O , OH и HO_2), способных поддерживать распространение пламени:



Как показывают данные, полученные с использованием механизма GRI-Mech 3.0 в пламенах $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ оксид N_2O не полностью

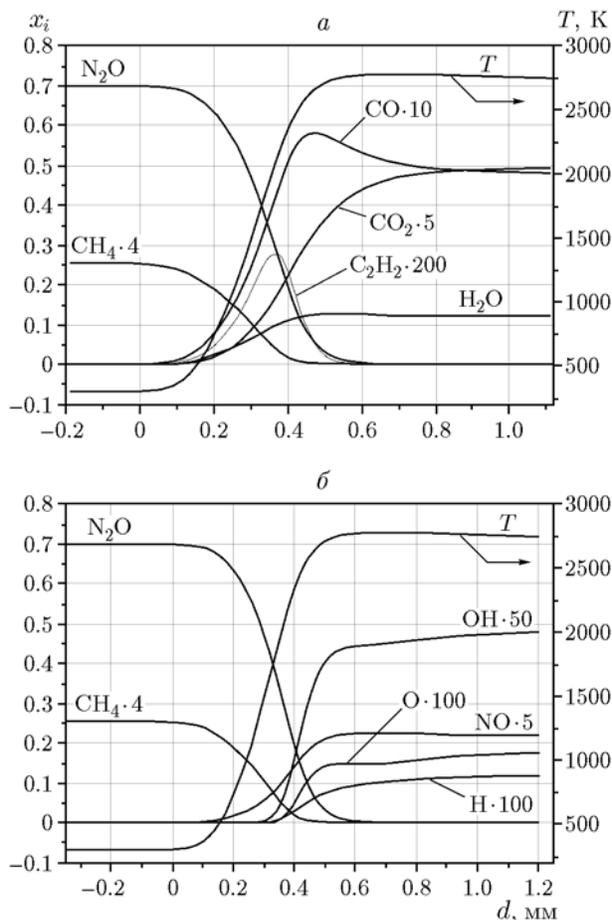


Рис. 6. Профили температуры и массовой доли реагентов и некоторых продуктов (а) и радикалов (б) в пламени $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—30\% N}_2$ при начальных условиях 1 бар и 300 К

расходуется с образованием N_2 , но способствует также образованию NO и других радикалов, таких как O , H и OH . Монооксид углерода образуется в основном в зоне предварительного подогрева и достигает максимальной концентрации в начале реакционной зоны, но быстро расходуется, практически в той же области пламени, что и N_2O .

Профили стабильных и лабильных соединений в пламени смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$ с разбавителем или без него были измерены в нескольких экспериментальных работах при низких начальных давлениях. В [21] сообщилось о профилях концентрации NH и OH в пламени стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$, стабилизированном на горелке при 50 Торр. Авторы [21]

предположили, что реакция



представляет собой наиболее важный канал образования NO в пламени, в котором роль окислителя играет N_2O . Это было подтверждено более полным исследованием [23] пламени $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$, стабилизированного на плоской горелке при 50 Торр. В работе использовался метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) для идентификации и измерения профилей концентрации промежуточных продуктов горения CH, CN, NH и OH. О дальнейших исследованиях стехиометрических пламен $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$ и $\text{CH}_4\text{—NO—O}_2$ при давлении 63 Торр сообщалось в [25] (измерение методом ЛИФ концентраций CH, NH, OH, CN и NO), в [24] (температурные профили и концентрации в пламени смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—Ar}$), в [57] (концентрации в пламенах смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2\text{—Ar}$ с добавками N_2O , NO и NO_2).

Многие другие продукты горения были учтены в детальных механизмах, используемых для моделирования пламен $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$ и $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ [21, 23–26, 28, 29, 35, 57]. Основные пути реакции, ответственные за превращение реагентов в продукты, а также за образование и расходование промежуточных продуктов окисления, описаны в [23, 24, 26, 28, 29], а анализ чувствительности выявил ключевые реакции их образования и расходования.

Авторы [23] показали, что расходование N_2O в пламенах $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$ сильно зависит от скоростей реакций (6) и (3). В работе [35] проведено сравнение относительных чувствительностей скоростей ламинарного горения и ряда элементарных реакций, входящих в механизм GRI-Mech 3.0, для стехиометрических смесей $\text{CH}_4\text{—воздух}$ и $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$. На скорость горения всех исследованных систем $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ сильно влияла скорость взаимодействия H и N_2O , приводящая к образованию N_2 и OH (реакция (6), положительная чувствительность), а также скорость взаимодействия O и N_2O с образованием NO (реакция (5), отрицательная чувствительность). Этот анализ выявил низкую чувствительность скорости ламинарного пламени к константе скорости реакции (3), на которую (скорость) влияет давление, что, по-видимому, объясняет низкие значения барических коэффициентов для смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$.

Несмотря на использование новейших значений констант скорости и обновленных транспортных свойств, все авторы обнаружили систематические различия между экспериментальными и расчетными скоростями пламен. Усовершенствованные механизмы горения [28, 29, 58, 59] обеспечивают более точное предсказание скорости пламен, однако требуется дальнейшее уточнение констант скорости для многих элементарных реакций.

Все исследователи подчеркивают тот факт, что гидроксильный радикал играет ключевую роль в пламени $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O}$. Он отвечает не только за отрыв атома H от молекулы CH_4 , но и за процесс горения в целом, включая образование конечных продуктов. На рис. 7 приведены типичные профили

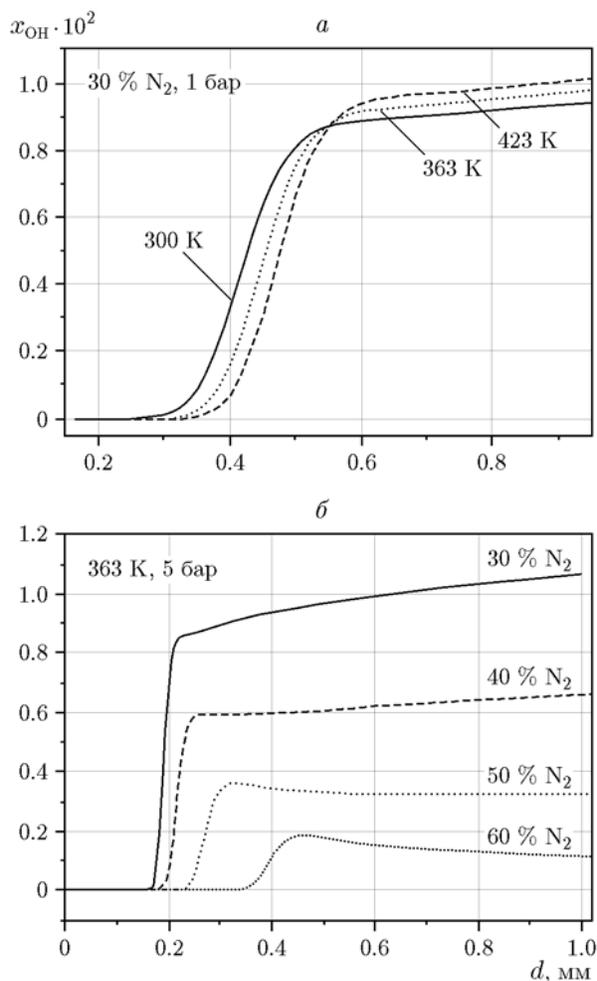


Рис. 7. Профили массовой доли OH в пламени стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ при различных температурах (а) и при изменении разбавления смеси азотом (б)

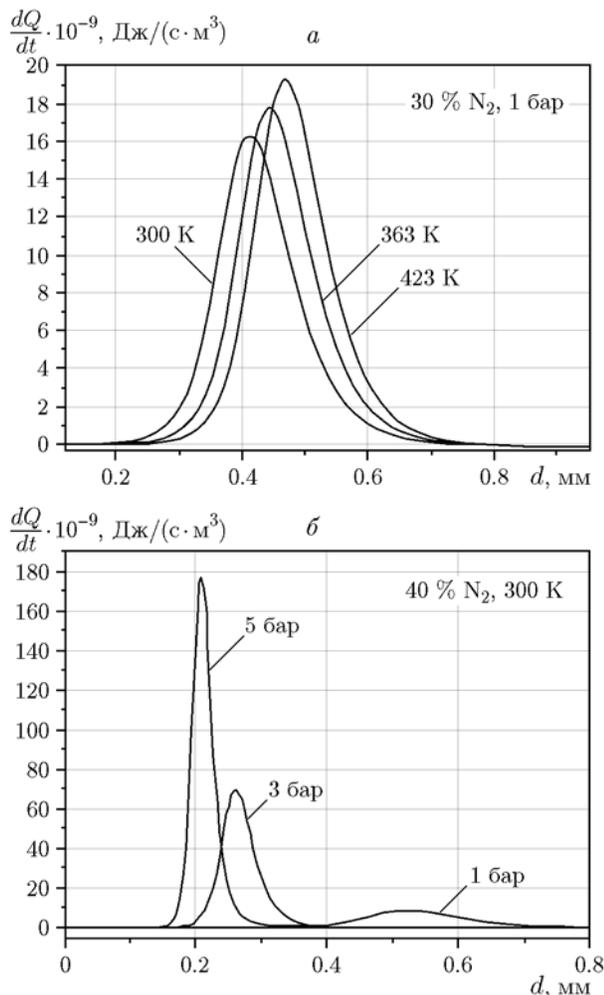


Рис. 8. Объемная скорость тепловыделения в пламенах стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ при различных начальных температурах (а) и давлениях (б)

массовой доли OH в пламени $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ при различных начальных условиях (давление, температура и состав горючей смеси). Профили концентрации других радикалов (H , O , HO_2) аналогичны представленным на рис. 7.

Другим важным расчетным параметром является объемная скорость тепловыделения $\frac{dQ}{dt}$ [Дж/(с·м³)], на которую напрямую влияют начальные условия. Это показано на рис. 8 для смесей с разными температурами и давлениями. Очевидно, что разбавление влияет не только на скорость ламинарного горения, но и на максимальную объемную скорость тепловыделения.

Зависимость предсказанной скорости тепловыделения от начального давления, темпера-

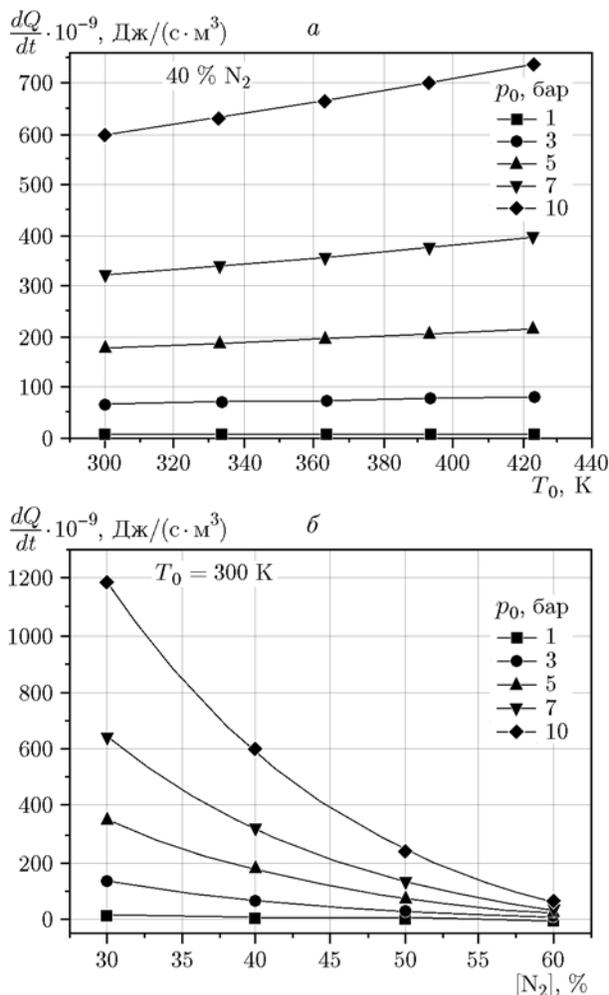


Рис. 9. Влияние температуры и разбавления на объемную скорость тепловыделения в пламенах стехиометрических смесей $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$ при разных начальных условиях

туры и состава горючих смесей иллюстрирует рис. 9.

2.3. Общая энергия активации реакции горения смеси $\text{CH}_4\text{—N}_2\text{O—N}_2$

Механизмы горения пламен топливо + окислитель, как известно, чрезвычайно сложны и включают в себя множество стадий и соединений. Наиболее часто используемое при численном моделировании допущение заключается в представлении процесса горения в виде одностадийной реакции с указанием ее порядка и энергии активации. Однако это предположение допустимо только в ограниченном диапазоне давлений и температур. Общая энергия активации и общий порядок реакции являют-

ся входными данными для моделирования распространения пламени в закрытых и вентилируемых сосудах методом вычислительной гидродинамики. Такой подход необходим для проектирования вентиляционных систем, поэтому порядок и энергию активации реакций определяют, изучая различные параметры пламени. В нашей работе исследуемым параметром является скорость пламени, которая, как известно, зависит от температуры, давления и состава горючей смеси.

Общий порядок реакции n оценивается на основе барических коэффициентов скоростей пламени по соотношению [56]

$$n = 2(\nu + 1). \quad (9)$$

Более подробная информация о расчете глобальных кинетических параметров содержится в работе [54]. В табл. 3 представлены порядки глобальной реакции окисления метана оксидом N_2O в разбавленных пламенах, рассчитанные из барических коэффициентов. Повышение начальной температуры от 273 до 423 К приводит к незначительным изменениям порядка реакции, и его допустимо считать постоянным.

В табл. 4 показаны порядки n реакции в пламенах $CH_4-N_2O-N_2$ при $T_0 = 300$ К в сравнении с результатами измерения S_u в работе [35]. Общие порядки реакции близки к значению 1.80 при всех приведенных степенях разбавления, что приблизительно совпадает с данными авторов [35], полученными из измеренных скоростей пламен.

Зная порядки реакций, энергию активации

Таблица 3

Общий порядок реакции в пламенах смесей CH_4-N_2O , разбавленных азотом, при различных начальных температурах

T_0 , К	40 % N_2		60 % N_2	
	$-\nu$	n	$-\nu$	n
273	0.102	1.80	0.118	1.76
300	0.101	1.80	0.118	1.76
333	0.101	1.80	0.117	1.77
363	0.098	1.80	0.117	1.77
396	0.098	1.80	0.117	1.77
423	0.097	1.80	0.116	1.77

Таблица 4

Общий порядок реакции в пламенах смесей CH_4-N_2O , разбавленных азотом, при $T_0 = 300$ К

n	
Данные авторов	Эксперимент [35]
[N_2] = 40 %	
1.80	1.85
[N_2] = 50 %	
1.78	1.69
[N_2] = 60 %	
1.76	1.71

глобальной реакции $CH_4 + N_2O + N_2$ можно определить по упрощенному уравнению аррениусовского типа:

$$\ln S_u = \text{const} - \frac{E_a}{2RT_{f,av}}, \quad (10)$$

где $T_{f,av}$ — средняя температура фронта пламени, рассчитанная по формуле [60]

$$T_{f,av} = T_0 + 0.74(T_f - T_0). \quad (11)$$

В табл. 5 приведены энергии активации окисления в пламенах $CH_4-N_2O-N_2$ при различных начальных давлениях. Начальное давление не влияет на общую энергию активации, которая, по-видимому, зависит только от концентрации разбавителя. Такое поведение ранее наблюдалось для этановоздушных смесей [40] и смесей CH_4 —воздух с инертным разбавителем [17].

Таблица 5

Общая энергия активации окисления метана оксидом N_2O в пламенах стехиометрических смесей $CH_4-N_2O-N_2$ при различных начальных давлениях

p_0 , бар	E_a , кДж/моль, при [N_2]	
	40 %	60 %
1.0	617 ± 10	441 ± 6
3.0	617 ± 6	431 ± 5
5.0	618 ± 12	427 ± 5
7.0	620 ± 9	423 ± 5
10.0	623 ± 10	419 ± 5

Таблица 6
Сравнение общих энергий активации окисления метана различными окислителями в условиях окружающей среды

Окислитель	E_a , кДж/моль	Источник
Воздух	359	[61]
O ₂	253	[61]
N ₂ O*	440	Данная работа

*Данные приведены для смеси CH₄—N₂O с добавлением 60 % N₂.

Сравнение с литературными данными (табл. 6) указывает на важные изменения энергии активации при окислении метана чистым кислородом, воздухом или N₂O в присутствии разбавителя N₂. Фактически, данные свидетельствуют о различной чувствительности окисления к изменению температуры пламени, обусловленному изменением начальной температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены данные по скорости распространения пламени стехиометрических смесей CH₄—N₂O—N₂ и их структуре в зависимости от степени разбавления смеси азотом ([N₂] = 30 ÷ 60 (об.) %), давления (1 ÷ 10 бар) и начальной температуры (273.15 ÷ 423 К). Методом численного моделирования рассчитаны скорости пламени, их тепловая и химическая структура, включая скорость объемного тепловыделения.

Влияние начального давления и температуры на скорость пламени стехиометрических смесей CH₄—N₂O—N₂ выражалось в виде степенных уравнений. Барические и термические коэффициенты в уравнении скорости горения были определены и сопоставлены с литературными экспериментальными данными.

При постоянной начальной температуре из зависимости скорости распространения стехиометрического пламени CH₄—N₂O—N₂ от начального давления были рассчитаны порядки глобальных реакций.

Энергия активации глобальных реакций была определена из зависимости скорости распространения при постоянном давлении от средней температуры пламени. Обнаружено, что общая энергия активации зависит от концентрации разбавителя, но в пределах исследу-

емого диапазона не зависит от начального давления.

При любых начальных условиях (постоянные давление и температура) скорость пламени тесно связана с суммой максимальных концентраций радикалов и с объемной скоростью тепловыделения. Эти зависимости позволяют лучше понять влияние параметров на скорость распространения пламени.

Настоящее исследование выполнено частично при финансовой поддержке Румынской академии в рамках исследовательского проекта «Динамика быстрых реакций окисления и разложения в гомогенных системах» Института физической химии им. И. Мургулеску, Бухарест.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Andrews G. E., Bradley D.** Determination of burning velocities: a critical review // *Combust. Flame.* — 1972. — V. 18, N 1. — P. 133–153. — DOI: 10.1016/S0010-2180(72)80234-7.
2. **Taylor S. C.** Burning velocity and the influence of flame stretch: PhD Thesis / Univ. of Leeds. — England, 1991.
3. **Warnatz J., Maas U., Dibble R. W.** *Combustion.* — 3rd ed. — Berlin, Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 2001.
4. **Andersen J., Rasmussen C. L., Giselsson T., Glarborg P.** Global combustion mechanisms for use in CFD modeling under oxy-fuel conditions // *Energy Fuels.* — 2009. — V. 23, N 3. — P. 1379–1389. — DOI: 10.1021/ef8003619.
5. **Rousseau S., Lemoult B., Tazerout M.** Combustion characterization of natural gas in a lean burn spark-ignition engine // *Proc. Inst. Mech. Eng. D.* — 1999. — V. 213, N 5. — P. 481–489. — DOI: 10.1243/0954407991527044.
6. **Ben L., Raud-Ducros N., Truquet R., Charney G.** Influence of air/fuel ratio on cyclic variation and exhaust emission in natural gas SI engine // *SAE Tech. Paper* 1999-01-2901. — 1999. — DOI: 10.4271/1999-01-2901.
7. **Merrill C.** Nitrous oxide explosive hazards // *Defense Explosives Safety Seminar, Palm Springs, CA, USA.* — 2008. — P. 38.
8. **Tyll J. S., Herdy R.** The nitrous oxide-propane rocket engine // *Rep. No. GSL-TR-387, Microcraft Inc.* — Huntsville, AL, USA, 2001.
9. **Zakirov V., Sweeting M., Lawrence T., Sellers J.** Nitrous oxide as a rocket propellant // *Acta Astronaut.* — 2001. — V. 48, N 5-12. — P. 353–362. — DOI: 10.1016/S0094-5765(01)00047-9.

10. **Severin K.** Synthetic chemistry with nitrous oxide // *Chem. Soc. Rev.* — 2015. — V. 44. — P. 6375–6386. — DOI: 10.1039/C5CS00339C.
11. **Koshiba Y., Takigawa T., Matsuo-ka Y., Ohtani H.** Explosion characteristics of flammable organic vapors in nitrous oxide atmosphere // *J. Hazard. Mater.* — 2010. — V. 183, N 1-3. — P. 746–753. — DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.089.
12. **Koshiba Y., Nishida T., Morita N., Ohtani H.** Explosion behavior of n-alkane/nitrous oxide mixtures // *Process Saf. Environ. Prot.* — 2015. — V. 98. — P. 11–15. — DOI: 10.1016/j.psep.2015.06.005.
13. **Meye T., Brandes E., Hoding M., Busse S.** Safety characteristics at non-atmospheric conditions-oxidizers other than air // *Proc. 9th Int. Symp. Hazard. Prev. Mitigation Ind. Explos.* — Cracow, Poland, 2012.
14. **Pfahl U. J., Ross M. C., Shepherd J. E., Pasamehmetoglu K. O., Unal C.** Flammability limits, ignition energy, and flame speeds in H_2 — CH_4 — NH_3 — N_2O — O_2 — N_2 mixtures // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 123, N 1-2. — P. 140–158. — DOI: 10.1016/S0010-2180(00)00152-8.
15. **Shebeko A. Yu., Shebeko Yu. N., Zuban A. V., Navzenya V. Yu.** An experimental investigation of an inertization effectiveness of fluorinated hydrocarbons in relation to premixed H_2 — N_2O and CH_4 — N_2O flames // *J. Loss Prev. Process Ind.* — 2013. — V. 26, N 6. — P. 1639–1645. — DOI: 10.1016/j.jlp.2013.07.010.
16. **Шебеко А. Ю., Шебеко Ю. Н., Зубань А. В., Навценя В. Ю., Азатян В. В.** Влияние фторированных углеводородов на концентрационные пределы распространения пламени в смесях H_2 — N_2O и CH_4 — N_2O // *Хим. физика.* — 2014. — Т. 33, № 1. — С. 37–43. — DOI: 10.7868/S0207401X14010105.
17. **Razus D., Mitu M., Giurcan V., Oancea D.** Propagation indices of methane-nitrous oxide flames in the presence of inert additives // *J. Loss Prev. Process Ind.* — 2017. — V. 49, pt B. — P. 418–426. — DOI: 10.1016/j.jlp.2017.08.010.
18. **Movileanu C., Mitu M., Razus D., Giurcan V., Oancea D.** Propagation indexes of C_2H_4 — N_2O — N_2 deflagrations in elongated closed vessels // *Rev. Roumaine Chim.* — 2017. — V. 62, N 4-5. — P. 357–363.
19. **Wang L.-Q., Ma H.-H., Shen Z.-W.** Explosion characteristics of H_2/N_2O and CH_4/N_2O diluted with N_2 // *Fuel.* — 2020. — V. 260. — P. 116355. — DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116355.
20. **Parker W., Wolfhard H.** Some characteristics of flames supported by NO and NO_2 // *Symp. (Int.) Combust.* — 1953. — V. 4, N 1. — P. 420–428. — DOI: 10.1016/S0082-0784(53)80058-5.
21. **Anderson W. R., Decker L. J., Kotlar A. J.** Concentration profiles of NH and OH in a stoichiometric CH_4/N_2O flame by laser excited fluorescence and absorption // *Combust. Flame.* — 1982. — V. 48. — P. 179–190. — DOI: 10.1016/0010-2180(82)90126-2.
22. **Vanderhoff J. A., Beyer R. A., Kotlar A. J.** Laser Raman spectroscopy of flames; temperature and concentrations in CH_4/N_2O flames // *Tech. Rep. ARBRL-TR-02388, USAARDC.* — 1982.
23. **Habeebullah M. B., Alasfour F. N., Branch M. C.** Structure and kinetics of CH_4/N_2O flames // *Symp. (Int.) Combust.* — 1991. — V. 23, N 1. — P. 371–378 — DOI: 10.1016/S0082-0784(06)80281-X.
24. **Vandooren J., Branch M. C., van Tiggelen P. J.** Comparisons of the structure of stoichiometric CH_4 — N_2O —Ar and CH_4 — O_2 —Ar flames by molecular beam sampling and mass spectrometric analysis // *Combust. Flame.* 1992. — V. 90, N 3-4. — P. 247–258. — DOI: 10.1016/0010-2180(92)90086-5.
25. **Zabarnick S.** A comparison of $CH_4/NO/O_2$ and CH_4/N_2O flames by LIF diagnostics and chemical kinetic modeling // *Combust. Sci. Technol.* — 1992. — V. 83, N 1-3. — P. 115–134. — DOI: 10.1080/00102209208951826.
26. **Branch M. C., Daily J. W., Mahalingam S., Fiechtner G.J.** Fundamental studies of rocket combustion chemistry and combustion instability // *CCR Rep. No. 93-01, Center for Combustion Res. Univ. Colorado, Boulder, USA.* — 1993.
27. **Cor J. J., Dreyer C. B., Branch M. C.** Mechanistic studies of low-pressure flames supported by nitrogen oxides // *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul.* — 1997. — V. 4, N 1-6. — P. 70–80. — DOI: 10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.v4.i1-6.90.
28. **Powell O. A., Papas P., Dreyer C.** Laminar burning velocities for hydrogen-, methane-, acetylene-, and propane-nitrous oxide flames // *Combust. Sci. Technol.* — 2009. — V. 181, N 7. — P. 917–936. — DOI: 10.1080/00102200902817066.
29. **Powell O. A., Papas P., Dreyer C. B.** Hydrogen- and C1–C3 hydrocarbon-nitrous oxide kinetics in freely propagating and burner-stabilized flames, shock tubes, and flow reactors // *Combust. Sci. Technol.* — 2010. — V. 182, N 3. — P. 252–283. — DOI: 10.1080/00102200903357724.
30. **Mével R., Javoy S., Lafosse F., Chaumeix N., Dupré G., Paillard C.-E.** Hydrogen–nitrous oxide delay times: Shock tube experimental study and kinetic modelling // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32, N 1. — P. 359–366. — DOI: 10.1016/j.proci.2008.06.171.
31. **Bane S. P. M., Mével R., Coronel S. A., Shepherd J. E.** Flame burning speeds and combustion characteristics of undiluted and nitrogen-diluted hydrogen–nitrous oxide mixtures // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2011. — V. 36, N 16. — P. 10107–10116. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.232.

32. **Bangalore Venkatesh P., D'Entremont J., Meyer S. E., Bane S. P. M., Grubelich M. C.** High-pressure combustion and deflagration-to-detonation transition in ethylene/nitrous oxide mixtures // 8th US National Combustion Meeting. — 2013. — Paper N 070DE-0158.
33. **van Tiggelen A., Burke R., D'Olieslager J.** Reaction kinetics in flames // AFOSR Tech. Rep. 401390. — 1963. — P. 34.
34. **D'Olieslager J., van Tiggelen A.** Kinetical study of hydrocarbon-nitrous oxide flames // Bull. Soc. Chim. Belg. — 1964. — V. 73, N 3-4. — P. 135-153. — DOI: 10.1002/bscb.19640730302.
35. **Razus D., Mitu M., Giurcan V., Movileanu C., Oancea D.** Methane-unconventional oxidant flames. Laminar burning velocities of nitrogen-diluted methane—N₂O mixtures // Process Saf. Environ. Prot. — 2018. — V. 114. — P. 240-250. — DOI: doi.org/10.1016/j.psep.2017.12.026.
36. **Xiang L., Dong W., Hu J., Nie X., Ren F., Chu H.** Numerical study on CH₄ laminar premixed flames for combustion characteristics in the oxidant atmospheres of N₂/CO₂/H₂O/Ar—O₂ // J. Energy Inst. — 2020. — V. 93, N 4. — P. 1278-1287. — DOI: 10.1016/j.joei.2019.11.011.
37. **COSILAB.** Version 3.0.3. — Rotexo-Softpredict GmbH & Co KG: Bad Zwischenhahn, 2013.
38. **Metghalchi M., Keck J. C.** Laminar burning velocity of propane-air mixtures at high temperature and pressure // Combust. Flame. — 1980. — V. 38, N 1. — P. 143-154. — DOI: 10.1016/0010-2180(80)90046-2.
39. **Dahoe A. E., de Goey L. P. H.** On the determination of the laminar burning velocity from closed vessel gas explosions // J. Loss Prev. Process Ind. — 2003. — V. 16, N 6. — P. 457-478. — DOI: 10.1016/S0950-4230(03)00073-1.
40. **Mitu M., Razus D., Giurcan V., Oancea D.** Normal burning velocity and propagation speed of ethane-air: Pressure and temperature dependence // Fuel. — 2015. — V. 147. — P. 27-34. — DOI: 10.1016/j.fuel.2015.01.026.
41. **Hill P. G., Hung J.** Laminar burning velocities of stoichiometric mixtures of methane with propane and ethane additives // Combust. Sci. Technol. — 1988. — V. 60, N 1-3. — P. 7-30. — DOI: 10.1080/00102208808923973.
42. **Hassan M. I., Aung K. T., Kwon O. K., Faeth G. M.** Properties of laminar premixed hydrocarbon/air flames at various pressures // J. Propul. Power. — 1998. — V. 14, N 4. — P. 479-488. — DOI: 10.2514/2.5304.
43. **Gu X. J., Haq M. Z., Lawes M., Woolley R.** Laminar burning velocity and Markstein lengths of methane-air mixtures // Combust. Flame. — 2000. — V. 121, N 1-2. — P. 41-58. — DOI: 10.1016/S0010-2180(99)00142-X.
44. **Liao S. Y., Jiang D. M., Cheng Q.** Determination of laminar burning velocities for natural gas // Fuel. — 2004. — V. 83, N 9. — P. 1247-1250. — DOI: 10.1016/j.fuel.2003.12.001.
45. **Warnatz J.** Concentration-, pressure-, and temperature-dependence of the flame velocity in hydrogen-oxygen-nitrogen mixtures // Combust. Sci. Technol. — 1981. — V. 26, N 5-6. — P. 203-213. — DOI: 10.1080/00102208108946961.
46. **Behrendt F., Warnatz J.** The dependence of flame propagation in H₂—O₂—N₂ mixtures on temperature, pressure, and initial composition // Int. J. Hydrogen Energy. — 1985. — V. 10, N 11. — P. 749-755. — DOI: 10.1016/0360-3199(85)90111-9.
47. **Egolfopoulos F. N., Zhu D. L., Law C. K.** Experimental and numerical determination of laminar flame speeds: Mixtures of C₂-hydrocarbons with oxygen and nitrogen // Symp. (Int.) Combust. — 1991. — V. 23, N 1. — P. 471-478. — DOI: 10.1016/S0082-0784(06)80293-6.
48. **Razus D., Mitu M., Giurcan V., Movileanu C., Oancea D.** Numerical study of pressure and composition influence on laminar flame propagation in nitrogen-diluted H₂—O₂ mixtures // Rev. Roumaine Chim. — 2020. — V. 65, N 6. — P. 529-537. — DOI: 10.33224/rrch.2020.65.6.02.
49. **Shebeko Yu. N., Tsarichenko S. G., Korolchenko A. Ya., Trunev A. V., Navzenya V. Yu., Papkov S. N., Zaitsev A. A.** Burning velocities and flammability limits of gaseous mixtures at elevated temperatures and pressures // Combust. Flame. — 1995. — V. 102, N 4. — P. 427-437. — DOI: 10.1016/0010-2180(95)00002-N.
50. **Dayma G., Halter F., Dagaut P.** New insights into the peculiar behavior of laminar burning velocities of hydrogen-air flames according to pressure and equivalence ratio // Combust. Flame. — 2014. — V. 161, N 9. — P. 2235-2241. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.02.009.
51. **Lu X., Hu E., Li X., Ku J., Huang Z.** Non-monotonic behaviors of laminar burning velocities of H₂/O₂/He mixtures at elevated pressures and temperatures // Int. J. Hydrogen Energy. — 2017. — V. 42, N 34. — P. 22036-22045. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.055.
52. **Han P., Checkel M. D., Fleck B. A., Nowicki N. L.** Burning velocity of methane/diluent mixture with reformer gas addition // Fuel. — 2007. — V. 86, N 4. — P. 585-596. — DOI: 10.1016/j.fuel.2006.08.011.
53. **Huzayyin A. S., Moneib H. A., Shehatta M. S., Attia A. M. A.** Laminar burning velocity and explosion index of LPG-air and propane-air mixtures // Fuel. — 2008. — V. 87, N 1. — P. 39-57. — DOI: 10.1016/j.fuel.2007.04.001.
54. **Mitu M., Giurcan V., Razus D., Oancea D.** Inert gas influence on the laminar burning velocity of methane-air mixtures // J. Hazard. Mater. — 2017. — V. 321. — P. 440-448. — DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.09.033.

55. **Law C. K.** Combustion Physics. — New York: Cambridge Univ. Press, 2006.
56. **Glassman I., Yetter R.** Combustion. — 4th ed. — Amsterdam; Boston; London: Elsevier, 2008.
57. **Williams B. A., Fleming J. W.** Comparative species concentrations in CH₄/O₂/Ar flames doped with N₂O, NO, and NO₂ // Combust. Flame. — 1994. — V. 98, N 1-2. — P. 93–106. — DOI: 10.1016/0010-2180(94)90200-3.
58. **Konnov A. A., Dyakov I. V.** Nitrous oxide conversion in laminar premixed flames of CH₄ + O₂ + Ar // Proc. Combust. Inst. — 2009. — V. 32, N 1. — P. 319–326. — DOI: 10.1016/j.proci.2008.07.020.
59. **Mathieu O., Pemelton J. M., Bourque G., Petersen E. L.** Shock-induced ignition of methane sensitized by NO₂ and N₂O // Combust. Flame. — 2015. — V. 162, N 8. — P. 3053–3070. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.03.024.
60. **Burke R., Dewael F., van Tiggelen A.** Kinetics of the propylene-oxygen flame reaction // Combust. Flame. — 1963. — V. 7. — P. 83–87. — DOI: 10.1016/0010-2180(63)90158-5.
61. **Steinle J. U., Franck E. U.** High pressure combustion-ignition temperatures to 1000 bar // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1995. — V. 99, N 1. — P. 66–73. — DOI: 10.1002/bbpc.19950990110.

Поступила в редакцию 11.02.2021.

После доработки 01.04.2021.

Принята к публикации 21.04.2021.
