УДК 536.461.536.462

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ПЛАМЕНАХ СМЕСЕЙ МЕТАНА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ВОЗДУХОМ

В. М. Шварцберг, В. А. Бунев

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

Методом численного моделирования установлено, что замена в богатой смеси части метана монооксидом углерода с сохранением коэффициента избытка горючего приводит к уменьшению эффекта сверхадиабатических температур, обусловленного конкуренцией химических реакций. Это было объяснено снижением содержания H в горючей смеси и уменьшением сверхравновесной концентрации воды в продуктах сгорания. С помощью метода меченых атомов в численном моделировании и сравнительного анализа скоростей расходования CH_4 и CO установлено, что расходование обоих горючих в пламени CH_4/CO/воздух является конкурентным путем реакции и монооксид CO не играет роли инертного компонента в низкотемпературной области фронта (вопреки утверждениям ряда авторов). При этом скорость расходования CH_4 намного выше скорости расходования CO благодаря большему числу путей расходования CH_4 и их более высокой скорости. Ключевую роль в увеличении концентрации атома H в пламени при переходе от метановоздушной смеси к смеси CH_4/CO/воздух играют те же реакции, что и увеличивают скорость тепловыделения: $O + CH_3 = H + CH_2O$ и $CO + OH = CO_2 + H$. Полученные результаты и их сравнение с литературными данными позволяют сделать вывод о том, что увеличение скорости выделения тепла и, следовательно, скорости распространения пламени будет сильнее в богатых смесях, поскольку теплофизический эффект там выше.

Ключевые слова: двухтопливные пламена, синергетические эффекты при горении, сверхадиабатические температуры, структура пламени, монооксид углерода.

DOI 10.15372/FGV20210501

ВВЕДЕНИЕ

Процессы горения смесей метана и монооксида углерода с воздухом изучаются экспериментально и методами численного моделирования в течение достаточно длительного времени [1–7]. Интерес к горению этих смесей обусловлен, с одной стороны, изучением химии горения продуктов газификации биомасс [2], а с другой стороны, тем, что их образование существенно повышает риск возникновения взрывов и пожаров в угольных шахтах [5].

В [2] проведено исследование с целью установить механизм взаимного влияния двух горючих: метана и монооксида углерода в пламени CH_4/CO/воздух (в том числе CO, образующегося при окислении метана). Однако данных по структуре пламени было недостаточно для ответа на этот вопрос. Авторы работы [2] провели систематические экспериментальные исследования ламинарных пламен CH_4/CO/воздух и моделировали структуру пламен с использованием механизма GRI-Mech 3.0. Были рассчитаны значения нормальной скорости пламени для различных составов с различными значениями коэффициента избытка горючего. По мнению авторов [2], полученные ими значения нормальных скоростей согласуются с результатами работы [1], в которой экспериментально измерены скорости распространения этих же пламен. К сожалению, прямого сравнения этих данных в работе [2] не проведено. Анализируя данные численного моделирования для скорости образования (и расходования) CH_4 и CO, авторы [2] сделали вывод о том, что CO начинает окисляться только после того, как метан израсходуется практически полностью. Этот вывод представляется нам необоснованным, поскольку CO также является продуктом окисления метана, и авторы [2] не смогли отделить исходный CO от продукта окисления метана. Они констатировали тот факт, что реакция $OH + CH_4 = CH_3 + H_2O$ идет быстрее стадии $OH + CO = H + CO_2$. Однако из этого не следует, что в низкотемпературной зоне фронта пламени CO из исходной горючей смеси не окисляется. Вполне возмож-

© Шварцберг В. М., Бунев В. А., 2021.

но, что образующийся CO_2 является продуктом окисления как исходного CO, так и CO, образующегося в результате окисления метана. Примененный авторами [2] подход не решает вопроса о судьбе исходного CO в присутствии метана. В работе [7] также утверждается, что окисление CO начинается только после того, как метан израсходуется практически полностью, а в низкотемпературной области фронта CO ведет себя как инертная добавка. Оснований для таких утверждений в [7] нет. По данным моделирования [7] после израсходования метана скорость расходования CO не увеличивается, несмотря на существенное повышение концентрации радикала OH. Важно отметить, что авторы [2] пришли к выводу о том, что механизм влияния добавки CO на скорость распространения является как теплофизическим, так и кинетическим.

Чтобы отследить судьбу исходного монооксида углерода в пламени смеси CH_4 и CO, необходимо использовать метод меченых атомов в численном моделировании [8] либо экспериментально исследовать пламя с изотопом атома углерода в молекуле CO. Метод [8] позволяет однозначно ответить на вопрос о том, как ведет себя CO на всех участках фронта пламени.

В работе [5] приведены данные по влиянию CO на бедный и богатый пределы распространения метановоздушных пламен. Характер зависимости богатого предела распространения пламени в смесях метана с воздухом от добавки CO таков, что при малых добавках предел уменьшается нелинейно, а затем линейно. Исходя из формы кривой предела в зависимости от концентрации CO установлено, что монооксид углерода при концентрации добавки до 3 % по объему действует как ингибитор, понижая горючесть смеси метан/воздух. Согласно [9] линейность свидетельствует о теплофизическом влиянии добавки, в то время как нелинейная зависимость указывает на вмешательство добавки в химические процессы окисления метана. Воздействие CO на бедный предел смеси CH_4/воздух подчиняется известному правилу Ле Шателье [10], т. е. CH_4 и CO в бедных смесях окисляются аддитивно, независимо друг от друга.

В то же время авторы [3] утверждают, что добавка CO увеличивает скорость распространения околостехиометрического пламени метан/воздух. На плоскости с координатами CO и CH_4 линия с максимальными значениями нормальной скорости распространения пламени имеет ту же особенность, что и линия верхнего предела. Имеется диапазон концентраций CO, где эта линия прямая, и диапазон, где зависимость нелинейная. Все это указывает на уникальные свойства добавок CO в смеси CH_4/воздух, которые требуют дальнейшего скрупулезного исследования.

Цель настоящей работы заключается в изучении химии и механизма взаимного влияния метана и монооксида углерода на скорости их расходования, а также эффекта сверхадиабатических температур при горении богатых смесей CH_4/CO/воздух.

1. МОДЕЛИРОВАНИЕ

В качестве объекта исследования выбраны предварительно перемешанные адиабатические пламена CH_4/CO/воздух с коэффициентом избытка горючего $\phi = 1.55$. Для расчета состава горючих смесей были выбраны составы CH_4/воздух (0.14 : 0.86) и CO/воздух (0.3943 : 0.6057) с одинаковым значением $\phi = 1.55$. Значения объемных долей метана и монооксида углерода нанесены на график (рис. 1) и соединены прямой линией, уравнение которой $X_{CH_4} = 0.14 - 0.35506 X_{CO}$. Составы двухтопливных смесей, рассчитанные по данной зависимости, приведены также в табл. 1.

Адиабатическая температура пламен рассчитывалась при условии постоянного давления и энтальпии. Химическая структура пла-

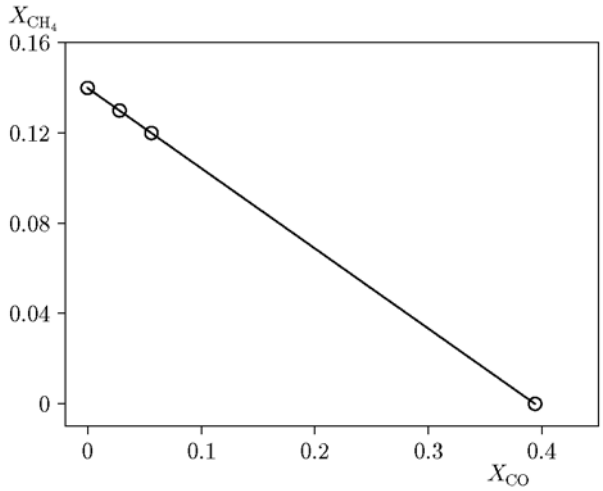

Рис. 1. Объемные доли метана и монооксида углерода в горючих смесях (см. табл. 1)

Таблица 1

Объемные доли компонентов горючей смеси, коэффициент избытка горючего и адиабатическая температура пламен

Состав пламени			ϕ	T_{eq}, K
CH_4	CO	воздух		
0.14	0	0.86	1.55	1 866.2
0.13	0.0282	0.8418	1.55	1 893.6
0.12	0.0563	0.8237	1.55	1 922.2
0.11	0.0845	0.8055	1.55	1 951.7
0.10	0.1127	0.7873	1.55	1 981.5
0.09	0.1408	0.7692	1.55	2 013.7
0.08	0.1690	0.7510	1.55	2 047.0
0.07	0.1971	0.7329	1.55	2 081.5
0.06	0.2253	0.7147	1.55	2 117.1
0.05	0.2535	0.6965	1.55	2 153.6
0.04	0.2816	0.6784	1.55	2 191.1
0.03	0.3098	0.6602	1.55	2 228.0
0.02	0.3380	0.6420	1.55	2 266.5
0.01	0.3661	0.6239	1.55	2 305.4
0	0.3943	0.6057	1.55	2 348.0

мен CH_4/CO/воздух моделировалась с использованием механизма горения природного газа GRI-Mech 3.0 [11], состоящего из 352 реакций с участием 53 соединений. Анализ чувствительности и расчет профилей скоростей тепловыделения и скоростей образования отдельных компонентов пламени проведены с помощью программы KINALC [12], представляющей собой постпроцессор выходных файлов программы PREMIX из программного пакета CHEMKIN II. Для применения программы KINALC [12] механизм должен состоять только из необратимых реакций. Поэтому исходный механизм [11] был предварительно трансформирован в схему из необратимых реакций с использованием программы MECHMOD [13]. Следует иметь в виду, что, несмотря на использование в расчетах необратимых реакций, в статье приведены результирующие скорости обратимых реакций образования.

Применялось дифференцирование вверх по потоку при уточнении параметров GRAD и CURV до значений 0.1 и 0.2 соответственно (параметры программы PREMIX, управляющие числом точек и кривизной профилей решения). Эти значения GRAD и CURV обеспечивают достаточное уточнение координатной сетки, при которой рассчитанная скорость распространения пламени не зависит от числа точек решения. В процессе моделирования решалось уравнение сохранения энергии при учете термической и многокомпонентной диффузии.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Явление сверхадиабатических температур

На рис. 2 показаны зависимости скорости распространения пламен (S_L), а также их максимальной ($T_{\max}$) и термодинамически равновесной (T_{eq}) температур от концентрации CO в горючей смеси. Все пламена, как уже отме-

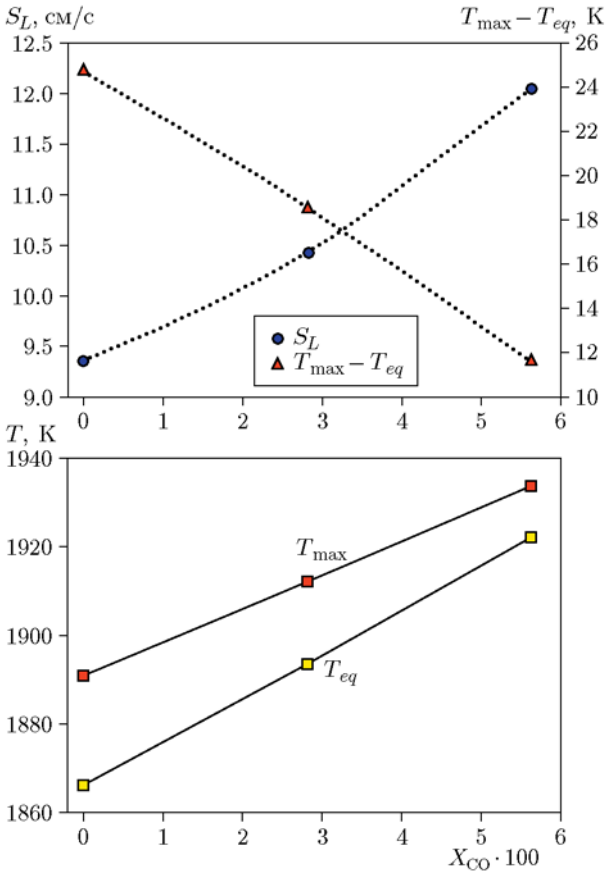

Рис. 2. Скорость распространения и эффект сверхадиабатических температур ($T_{\max} - T_{eq}$) (*а*), а также максимальная (сверхадиабатическая) и термодинамически равновесная температуры пламен CH_4/CO/воздух (*б*) в зависимости от объемной доли CO в горючей смеси

чалось выше, имеют одинаковый коэффициент избытка горючего $\phi = 1.55$.

Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что замена части метана монооксидом углерода при сохранении коэффициента избытка горючего приводит к увеличению скорости и температуры пламен. При этом эффект сверхадиабатических температур (разность максимальной и равновесной температур, $T_{\max} - T_{eq}$) в пламенах, обусловленный конкуренцией химических реакций, снижается.

Важно, что температура в пламенах (и максимальная, и равновесная) растет с увеличением концентрации CO на фоне снижения эффекта сверхадиабатических температур. Рост адиабатической температуры пламен подтверждает заключение авторов [2] о том, что механизм влияния на скорость распространения является как теплофизическим, так и кинетическим. Однако по данным авторов [2] увеличение температуры в стехиометрических пламенах при изменении соотношения концентраций CH_4 и CO существенно меньше по сравнению с богатыми пламенами с $\phi = 1.55$ (140.6 и 481.6 K соответственно). Как показали наши расчеты, увеличение адиабатической температуры при замене метана монооксидом углерода зависит от коэффициента избытка горючего (рис. 3). При этом увеличение разности температур минимально в околостехиометрических и максимально в богатых околопредельных смесях. Очевидно, что увеличение скорости распространения при увеличении отношения CO : CH_4 будет выше в богатых пламенах.

Снижение эффекта сверхадиабатических температур по мере замены метана монооксидом углерода — чрезвычайно важное явление, которое ранее не изучалось. В [14] авторы, исследуя влияние CO на богатый предел распространения пламен диметиловый эфир / воздух (так называемый предел распространения холодных пламен, >25 % эфира в смеси с воздухом [15]), установили, что добавка CO эффективно понижает такой высокий верхний предел. Поскольку столь большое значение богатого предела распространения пламен диметилового эфира, как известно, существует благодаря эффекту сверхадиабатических температур, данные [14] можно объяснить именно уменьшением влияния сверхадиабатических температур в присутствии CO. Полученные нами данные открывают практическую возможность снижения эффекта сверхадиабатических температур путем введения CO в состав горючей смеси. Это вполне актуально, так как повышение температуры горения сверх расчетного значения в ряде случаев может привести к выходу из строя технологического оборудования. Разумеется, для внедрения в практику необходимо провести дополнительные исследования на пламенах различных топлив.

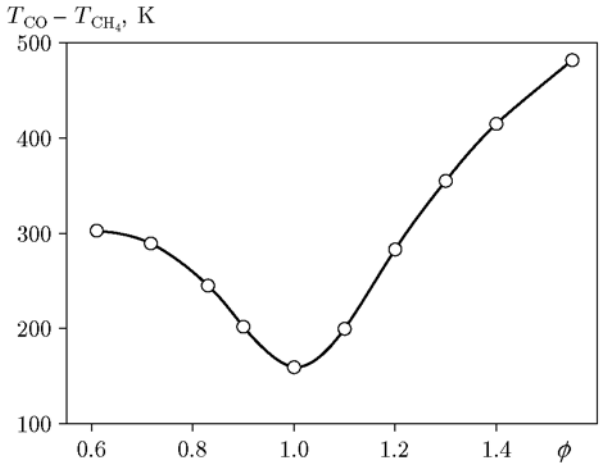

Рис. 3. Разность адиабатических температур пламен CO/воздух и CH_4/воздух в зависимости от коэффициента избытка горючего

На рис. 4 показано относительное отклонение концентраций C основных экзотермических продуктов горения H_2, H_2O, CO и CO_2 от их равновесных концентраций C_{eq} в пламенах трех составов. Концентрации продук-

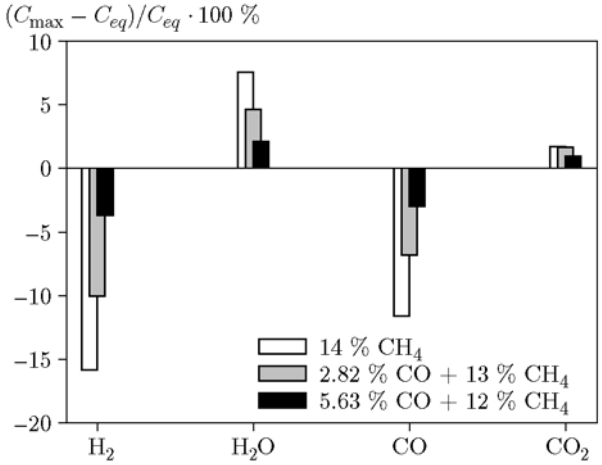

Рис. 4. Относительное отклонение концентраций (в сечении пламени с максимальной температурой) основных экзотермических продуктов горения от их равновесных концентраций в пламенах CH_4/CO/воздух

тов брали в точке с максимальной температурой пламени. По мере роста концентрации CO в горючей смеси концентрации продуктов горения приближаются к равновесным значениям. В первую очередь обращает на себя внимание поведение концентрации воды, образование которой в сверхравновесных концентрациях, согласно имеющимся представлениям [16], ответственно за явление сверхадиабатических температур. Можно предположить, что снижение эффекта сверхадиабатических температур по мере замены метана монооксидом углерода происходит в том числе и благодаря падению массовой доли водорода в исходной смеси (при горении CO не образуется вода).

Ключевым моментом понимания химии и механизма горения многотопливных систем является исследование скорости расходования каждого топлива и взаимного влияния топлив на скорости расходования друг друга (см., например, [17]). На рис. 5 показаны скорости образования (ROP) метана и монооксида углерода, а также профили их объемных долей (X). Для того чтобы отличить CO, содержащийся в исходной смеси, от продукта неполного окисления метана, в расчетах был применен метод меченых атомов в численном моделировании [8]. Метка была поставлена на атом углерода в исходной молекуле C*O. В результате использования метки на атоме углерода в молекуле C*O число реакций в схеме GRI-Mech 3 возросло с 325 до 829, а количество реагентов выросло до 118. Термохимические данные для частиц с меткой изменены в соответствии с изменением числа симметрии этих частиц. Константы реакций с участием частиц с меченым углеродом также изменены в соответствии с вероятностью получения разных продуктов при взаимодействии одних и тех же частиц. Как видно на рис. 5, скорости расходования заметно отличаются друг от друга, что нельзя объяснить различием исходных концентраций этих компонентов. При этом метан расходуется практически полностью, а объемная доля C*O снижается в пламени всего на 40 %. Интересно, что в пламени с добавкой C*O полнота сгорания метана существенно больше по сравнению с пламенем CH_4/воздух (0.14 : 0.86, $\phi = 1.55$).

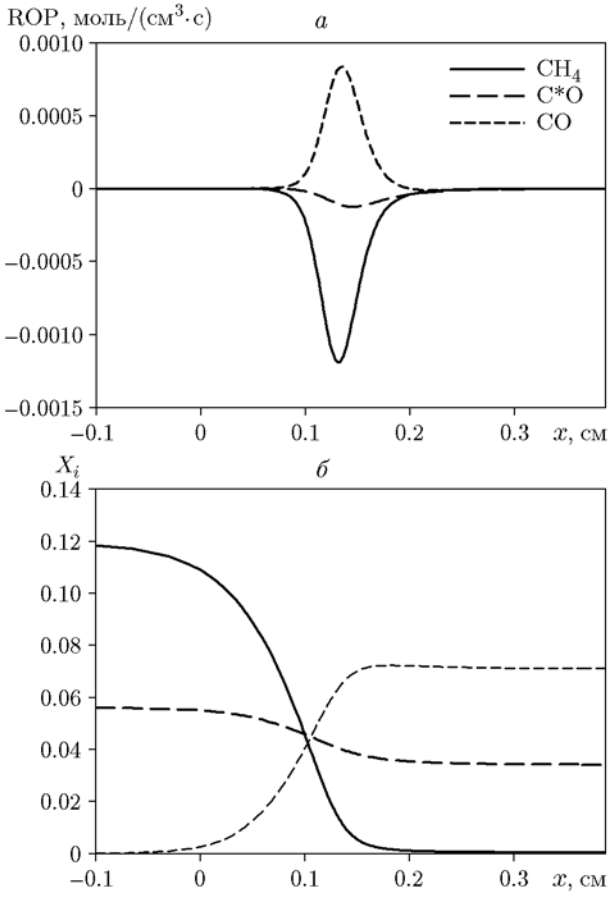

Рис. 5. Профили скоростей образования CH_4, C*O и CO (*а*) и профили объемных долей CH_4, C*O и CO (*б*) в пламени CH_4/C*O/воздух (0.12 : 0.0563 : 0.8237), $p = 1$ атм, $T_0 = 298$ K

В околостехиометрическом пламени CH_4/C*O/воздух (0.08 : 0.08 : 0.84, $\phi = 1.13$) при начальной температуре 300 K и давлении 0.1 МПа исходный C*O начинает расходоваться уже в низкотемпературной зоне фронта. Однако скорость расходования метана существенно выше. Только после того, как метан полностью израсходуется, скорость убыли монооксида углерода резко возрастает. Что касается диоксида углерода, то для данной смеси C^*O_2 и CO_2 образуются практически с одинаковой скоростью по всему фронту пламени.

На рис. 6 показаны реакции, вносящие основной вклад в расходование и образование CH_4 и C*O. Большая скорость расходования метана объясняется большим числом реакций с его участием и их большой скоростью. Ключевую роль в расходовании метана играет реакция его взаимодействия с атомом водорода, в основном благодаря его более высокой концентрации в пламени со значительным избытком горючего. Из данных на рис. 6 понятно, что C*O и CH_4, присутствующие в пламени,

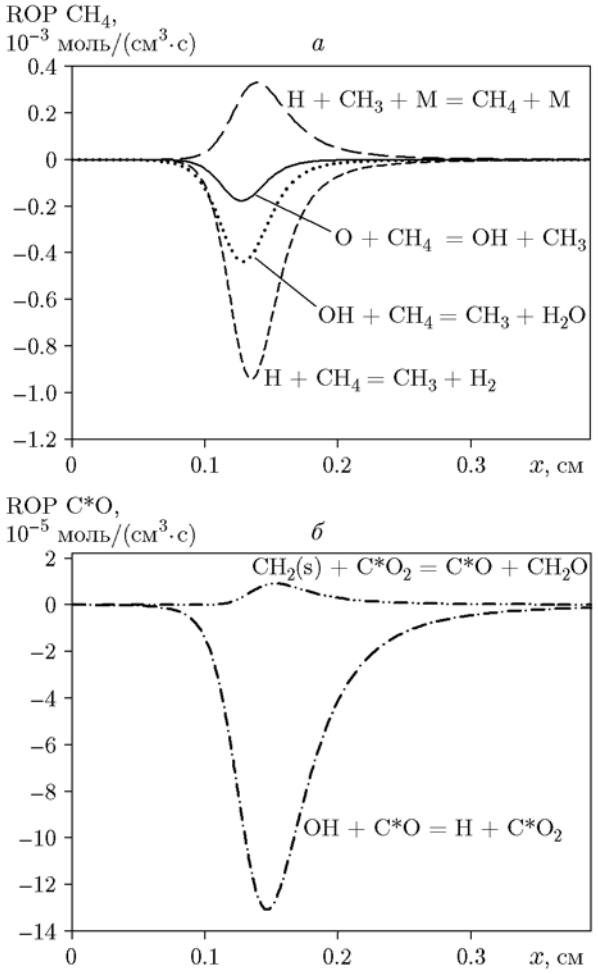

Рис. 6. Скорость расходования метана (*а*) и монооксида углерода (*б*) в ключевых реакциях в пламени CH_4/C^*O/воздух (0.12 : 0.0563 : 0.8237), $p = 1$ атм, $T_0 = 298$ K

в отличие от смесей водорода и углеводородов [17], не оказывают непосредственного взаимного влияния на скорости расходования друг друга.

Для выявления изменений в механизме горения пламени при замене части метана эквивалентным количеством монооксида углерода были рассчитаны коэффициенты чувствительности скорости пламен CH_4/воздух и CH_4/CO/воздух к константам скорости реакций (показаны на рис. 7). Реакция с максимальным положительным коэффициентом в обоих пламенах — это стадия квадратичного разветвления $H + O_2 = O + OH$, что вполне предсказуемо для пламен со сравнительно высокой температурой. Реакция с максимальной (по абсолютной величине) отрицательной чувствительностью в обоих пламенах представляет собой процесс рекомбинации метильного радикала и атома водорода $H + CH_3 + M = CH_4 + M$. Значения коэффициентов чувствительности скорости распространения пламени с монооксидом углерода, как правило, несколько больше по абсолютной величине чувствительности скорости метановоздушного пламени, что, по-видимому, объясняется более высокой температурой пламени CH_4/CO/воздух. Однако важным является следующее наблюдение: анализ чувствительности не выявил принципиальных различий в механизме горения пламен без добавки и с добавкой CO, а только показал увеличение коэффициентов чувствительности по абсолютной величине. Это, вероятно, указывает на тепловую природу эффекта

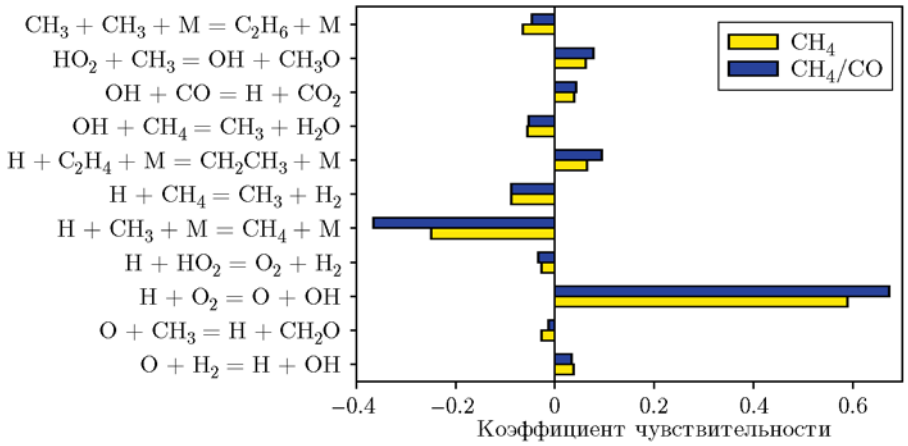

Рис. 7. Чувствительность скорости распространения пламен CH_4/воздух (0.14 : 0.86) и CH_4/CO/воздух (0.12 : 0.0563 : 0.8237) к константам скоростей ключевых реакций

Таблица 2

Интегральные скорости тепловыделения в ключевых реакциях в исследуемых пламенах CH_4/воздух и CH_4/CO/воздух и их вклады в суммарную скорость тепловыделения

Реакции	Пламя CH_4		Пламя CH_4/CO		G, %
	I_1	C_1, %	I_2	C_2, %	
$O + CH_3 = H + CH_2O$	1.585	8.22	2.549	11.02	60.820
$H + CH_3 + M = CH_4 + M$	7.694	39.88	8.983	38.83	16.753
$H + CH_2O = HCO + H_2$	1.1381	5.90	1.5312	6.62	34.540
$OH + H_2 = H + H_2O$	2.728	14.14	3.129	13.53	14.699
$OH + CO = H + CO_2$	1.323	6.86	2.572	11.12	94.407
$CH_3 + CH_3 + M = C_2H_6 + M$	4.8227	25.00	4.366	18.88	−9.470
Сумма	19.291	100.00	23.130	100.00	19.907

Примечания. I_1 — интегральная скорость тепловыделения в ключевых реакциях в пламени CH_4/воздух (0.14 : 0.86), I_2 — в пламени CH_4/CO/воздух (0.12 : 0.0563 : 0.8237), C_1, C_2 — соответствующие вклады реакции в суммарную скорость тепловыделения, $G = [(I_2 - I_1)/I_1] \cdot 100$ % — относительное изменение вклада каждой реакции в тепловыделение.

увеличения скорости распространения пламен при росте концентрации CO в горючих смесях, о чем уже упоминалось выше.

2.2. Анализ тепловыделения в пламенах

Для понимания и сравнительного анализа процессов тепловыделения в пламенах были рассчитаны профили суммарной (по всем реакциям) скорости тепловыделения (HRR) и температуры пламен CH_4/воздух (0.14 : 0.86) и CH_4/CO/воздух (0.12 : 0.0563 : 0.8237) (рис. 8).

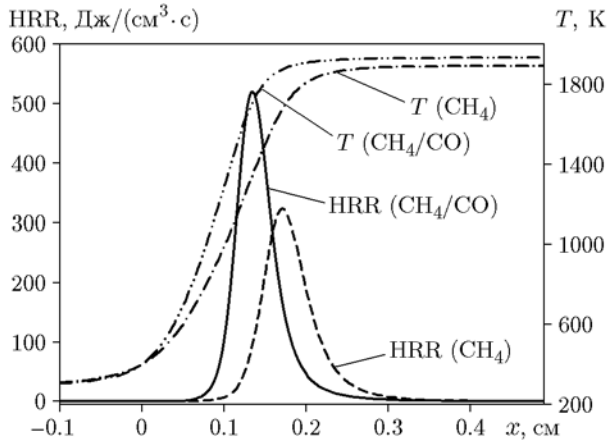

Рис. 8. Профили суммарной скорости тепловыделения и температуры в пламенах CH_4/воздух (0.14 : 0.86) и CH_4/CO/воздух (0.12 : 0.0563 : 0.8237)

На рис. 8 видно, что замена части метана на CO приводит не только к увеличению скорости тепловыделения и, соответственно, температуры, но и к сужению зоны горения. Из-за разной ширины и формы профилей количественное сравнение скоростей тепловыделения по отдельным реакциям практически невозможно.

Поэтому были проинтегрированы (по ширине фронта пламени) скорости выделения тепла по ключевым реакциям, и полученные значения сопоставлены друг с другом. В табл. 2 приведены интегральные скорости, а также вклады каждой реакции в суммарную скорость выделения тепла и относительные изменения интегральной скорости тепловыделения в реакции при переходе от пламени CH_4/воздух к пламени CH_4/CO/воздух.

Понятно, что увеличение скорости тепловыделения при замене части метана монооксидом углерода объясняется большей теплотой сгорания смеси CH_4/CO/воздух по сравнению с метановоздушной смесью. Однако повышение температуры пламени увеличивает скорости реакций и приводит к дополнительному увеличению скорости тепловыделения. Из анализа данных табл. 2 становится ясно, что при замене части метана на CO в горючей смеси основной вклад в повышение температуры вносит реакция

$$OH + CO = H + CO_2. \qquad (R1)$$

Второй по вкладу в рост тепловыделения является реакция

$$O + CH_3 = H + CH_2O, \qquad (R2)$$

а третьей —

$$H + CH_2O = HCO + H_2. \qquad (R3)$$

Вклад остальных реакций в скорость выделения тепла сравнительно мал. Возрастание скорости реакции (R1) при переходе от одного пламени к другому, как нетрудно предположить, связано с повышением концентрации CO в пламени (см. рис. 8).

Ясно, что ускорение реакции (R1) приводит к росту тепловыделения и повышению температуры пламени. Константа скорости реакции (R2) не зависит от температуры, а зависимость от температуры константы скорости реакции (R3) достаточно слабая, следовательно, рост скоростей реакций (R2) и (R3) при переходе от метановоздушного пламени к пламени CH_4/CO/воздух объясняется более высокой концентрацией реагентов этих реакций в пламени CH_4/CO/воздух (рис. 9). Более высокая объемная доля гидроксила и атомов кислорода в пламени CH_4/CO/воздух наглядно видна на рис. 10.

2.3. Механизм увеличения концентрации H, O, OH в пламенах CH_4/CO/воздух

Увеличение температуры пламени, как правило, неизбежно приводит к повышению

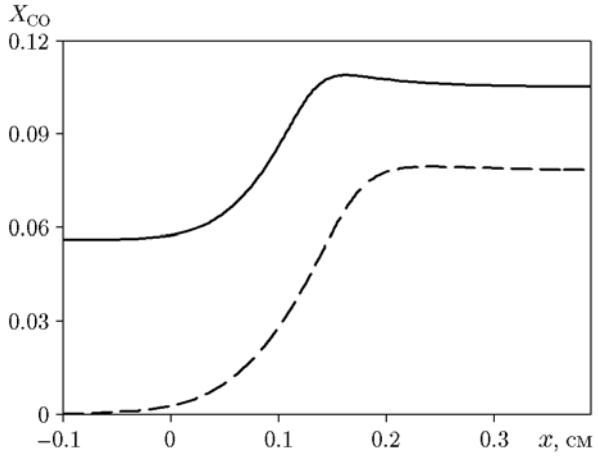

Рис. 9. Профили объемных долей монооксида углерода в пламенах CH_4/воздух (0.14 : 0.86) (штриховая линия) и CH_4/CO/воздух (0.12 : 0.0563 : 0.8237) (сплошная линия)

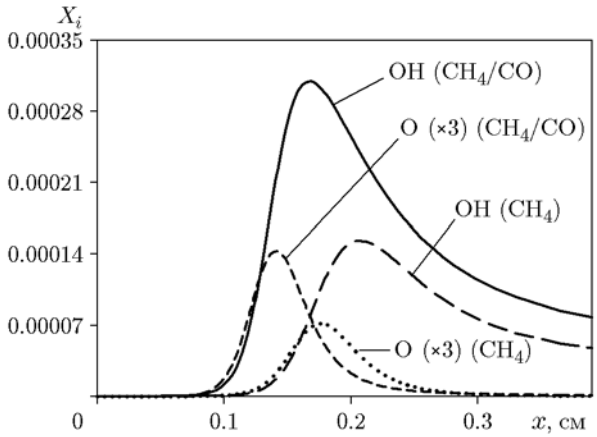

Рис. 10. Профили объемных долей гидроксила и атома кислорода в пламенах CH_4/воздух (0.14 : 0.86) и CH_4/CO/воздух (0.12 : 0.0563 : 0.8237)

концентрации активных центров. Понимание механизма данного процесса и выявление ключевых реакций в пламени CH_4/CO/воздух необходимо для завершения картины химии горения данного смесевого горючего. Для выяснения причин увеличения концентраций H, OH и O в пламени при замене части метана монооксидом углерода необходимо установить ключевые реакции, вносящие основной вклад в скорость образования носителей цепи, и сопоставить скорости образования в каждой из стадий в обоих пламенах. Сравнение скоростей образования радикалов в пламенах CH_4/воздух и CH_4/CO/воздух затруднено из-за различия форм их профилей, поэтому скорости образования H, OH и O проинтегрированы по ширине зоны пламени. Данные приведены в табл. 3.

Как видно из данных в табл. 3, наибольший вклад в увеличение концентрации атомов водорода вносят стадии (R1) и (R2), скорости которых при переходе от метановоздушного пламени к пламени с CO возрастают на 100 и 60 % соответственно. Также существенно возрастает скорость образования H в реакции разветвления

$$O + H_2 = H + OH. \qquad (R4)$$

Следует отметить, что реакции (R1), (R2), (R4), а также стадия квадратичного разветвления $H + O_2 = O + OH$ и реакция $OH + H_2 = H + H_2O$ вносят вклад в образование/расходование O и OH, но в табл. 3 они повторно не приводятся.

Таблица 3

Интегрированные по зоне результирующие скорости реакции образования/расходования H, OH, O в ключевых реакциях в исследуемых пламенах CH_4/воздух и CH_4/CO/воздух и относительное изменение вклада каждой реакции

Номер реакции	Реакции	I_1	I_2	G, %
Образование/расходование H				
3 (R4)	$O + H_2 = H + OH$	$1.681 \cdot 10^5$	$2.43 \cdot 10^5$	44.56
14 (R2)	$O + CH_3 = H + CH_2O$	$5.547 \cdot 10^6$	$8.95 \cdot 10^6$	61.35
87	$H + O_2 = O + OH$	$-4.54 \cdot 10^5$	$-5.99 \cdot 10^5$	31.94
104	$H + CH_3 + M = CH_4 + M$	$-1.64 \cdot 10^5$	$-1.97 \cdot 10^5$	20.12
106	$H + CH_4 = CH_3 + H_2$	$-4.08 \cdot 10^5$	$-4.83 \cdot 10^5$	18.38
188	$OH + H_2 = H + H_2O$	$4.566 \cdot 10^5$	$5.16 \cdot 10^5$	13.01
212 (R1)	$OH + CO = CO_2 + H$	$1.401 \cdot 10^5$	$2.86 \cdot 10^5$	104.14
Образование/расходование OH				
16	$O + CH_4 = OH + CH_3$	$7.07 \cdot 10^{-6}$	$7.58 \cdot 10^{-6}$	7.14
210	$OH + CH_4 = CH_3 + H_2O$	$-2.06 \cdot 10^{-5}$	$-2.22 \cdot 10^{-5}$	7.60
Образование/расходование O				
38	$O + C_2H_2 = H + HCCO$	$-6.31 \cdot 10^{-6}$	$-5.57 \cdot 10^{-6}$	−11.70
650	$O + CH_3 \rightarrow H + H_2 + CO$	$-3.69 \cdot 10^{-6}$	$-5.96 \cdot 10^{-6}$	61.28

При сопоставлении полученных данных по скорости тепловыделения и скорости образования активных центров становится ясна ключевая роль стадии (R1) в увеличении скорости распространения и температуры пламени при замене части метана монооксидом углерода в горючей смеси. Увеличение скорости этой реакции за счет повышения объемной доли CO приводит к увеличению температуры пламени, что ускоряет процессы квадратичного разветвления (с высокой энергией активации), а также ряд других реакций, чувствительных к температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом численного моделирования установлено, что замена части метана монооксидом углерода при сохранении коэффициента избытка горючего в богатых смесях приводит к увеличению скорости распространения пламен, их максимальной и адиабатической, термодинамически равновесной температуры. Одновременно наблюдается уменьшение эффекта сверхадиабатических температур, обусловленного конкуренцией химических реакций, что, по-видимому, связано с уменьшением содержания H в исходной смеси. Согласно представлениям [16] явление сверхадиабатических температур при горении связано с образованием H_2O в сверхравновесных концентрациях, следовательно, снижение концентрации метана в горючей смеси за счет его замены CO приводит к уменьшению эффекта сверхадиабатических температур. Учитывая сказанное выше, очевидно, что при горении смеси CO/воздух (с небольшими добавками соединений, содержащих водород) явление сверхадиабатических температур не наблюдается.

Известно [2], что рост температур и скоростей распространения пламени определяется двумя факторами: увеличением теплоты сгорания смеси CH_4/CO/воздух по сравнению со смесью CH_4/воздух, а с другой стороны, определенную роль играет кинетический фактор — рост скорости тепловыделения в некоторых реакциях, что также вносит вклад в увеличение скорости распространения.

Как показали расчеты адиабатической температуры (постоянное давление и энтальпия) пламен CH_4/воздух и CO/воздух в зависимости от коэффициента избытка горючего, разница температур пламен монооксида уг-

лерода и метана сильно зависит от коэффициента. Минимум зависимости наблюдается в околостехиометрических смесях, при этом разность температур максимальна в области богатых околопредельных пламен.

Подводя итог анализу механизма увеличения скорости тепловыделения при переходе от пламени метана к пламени смесевого горючего CH_4 + CO, следует сказать следующее. Повышение теплоты сгорания горючей смеси CH_4/воздух при замене части метана монооксидом углерода приводит к повышению температуры пламени, что несколько увеличивает скорость большинства реакций и таким образом инициирует дополнительное «кинетическое» тепловыделение. Кроме того, это повышает концентрацию активных центров H, O и OH в пламени, что также влияет на скорость реакций и стимулирует тепловыделение.

Ранее [2, 7] утверждалось, что в предварительно перемешанных пламенах CH_4/CO/воздух монооксид углерода начинает расходоваться только после того, как израсходуется большая часть метана, но мы опровергли этот вывод. С помощью метода меченых атомов в численном моделировании нами установлено, что оба горючих в пламени расходуются одновременно и независимо друг от друга, но скорость расходования CO намного ниже из-за меньшего числа путей расходования и меньшей скорости реакций.

Интересно отметить, что ключевую роль в увеличении концентрации атома H в пламени при переходе от метановоздушной смеси к смеси CH_4/CO/воздух играют те же реакции, которые увеличивают скорость тепловыделения: $O + CH_3 = H + CH_2O$ и $CO + OH = CO_2 + H$. Из полученных результатов понятно, что увеличение скорости выделения тепла и, следовательно, скорости распространения пламени будет сильнее в богатых смесях, поскольку теплофизический эффект там выше. Это наглядно видно из сравнения наших результатов, показанных на рис. 2, и данных [2] (см. рис. 4). В пламени CH_4/CO/воздух (0.12 : 0.0563 : 0.8237) доля CO в смеси CH_4 + CO составляет около 32 %. Скорость распространения этого пламени больше скорости пламени CH_4/воздух ($\phi = 1.55$) на 29 %. Скорость стехиометрического пламени CH_4/CO/воздух (с тем же соотношением концентраций метана и монооксида углерода) больше скорости стехиометрического метановоздушного пламени только на 20 %, из чего видно, что в богатых смесях эффект от замены части метана монооксидом углерода несколько больше.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Scholte T. G., Vaags P. B.** Burning velocities of mixtures of hydrogen, carbon monoxide and methane with air // Combust. Flame. — 1959. — V. 3. — P. 511–524. — DOI: 10.1016/0010-2180(59)90057-4.
2. **Wu C.-Y., Chao Y.-C., Cheng T. S., Chen C.-P., Ho C.-T.** Effects of CO addition on the characteristics of laminar premixed CH_4/air opposed-jet flames // Combust. Flame. — 2009. — V. 156, N 2. — P. 362–373. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.10.028.
3. **Deng J., Cheng F., Song Y., Luo Z., Zhang Y.** Experimental and simulation studies on the influence of carbon monoxide on explosion characteristics of methane // J. Loss Prev. Process Ind. — 2015. — V. 36. — P. 45–53. — DOI: 10.1016/j.jlp.2015.05.002.
4. **Luo Z., Liu L., Cheng F., Wang T., Su B., Zhang J., Gao S., Wang C.** Effects of a carbon monoxide-dominant gas mixture on the explosion and flame propagation behaviors of methane in air // J. Loss Prev. Process Ind. — 2019. — V. 58. — P. 8–16. — DOI: 10.1016/j.jlp.2019.01.004.
5. **Deng J., Luo Z., Wu X., Hu Y.** Explosive limits of mixed gases containing CH_4, CO and C_2H_4 in the goaf area // Mining Sci. Technol. — 2010. — V. 20, N 4. — P. 557–562. — DOI: 10.1016/S1674-5264(09)60243-X
6. **Wu C.-Y., Li Y.-H., Chang T.-W.** Effects of CO addition on the propagation characteristics of laminar CH_4 triple flame // Combust. Flame. — 2012. — V. 159, N 9. — P. 2806–2816. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2012.04.003.
7. **Vagelopoulos C. M., Egolfopoulos F. N.** Laminar flame speeds and extinction strain rates of mixtures of carbon monoxide with hydrogen, methane, and air // Symp. (Int.) Combust. — 1994. — V. 25, N 1. — P. 1317–1323. — DOI: 10.1016/S0082-0784(06)80773-3.
8. **Бунев В. А., Бакланов А. В., Намятов И. Г., Замащиков В. В., Бабкин В. С.** Метод меченых атомов в численном моделировании процессов горения // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 6. — С. 3–12.
9. **Замащиков В. В., Бунев В. А.** Об оценке эффективности действия ингибиторов на горение газов // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 4. — С. 15–24.
10. **Le Chatelier H., Boudouard O.** Limits of flammability of gaseous mixtures // Bull. Soc. Chim. (Paris). — 1898. — V. 19. — P. 483–488.

11. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C., Jr, Lissianski V. V., Qin Z.** GRI-Mech 3.0. — http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/.
12. **Turanyi T., Zsely I. G., Frouzakis C.** KINALC: A CHEMKIN Based Program for Kinetic Analysis, 2007. — http://respecth.chem.elte.hu/respecth/.
13. **Turanyi T.** MECHMOD, version 1.4: Program for the transformation of kinetic mechanisms, 2002. — http://respecth.chem.elte.hu/respecth/.
14. **Kondo S., Takizawa K., Takahashi A., Tokuhashi K., Sekiya A.** A study on flammability limits of fuel mixtures // J. Hazard. Mater. — 2008. — V. 155, N 3. — P. 440–448. — DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.085.
15. **Jones G. W., Scott F. E.** Inflammability of dimethyl ether-dichlorodifluoromethane-air mixtures // Rep. of Investigations 4125, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1947.
16. **Замащиков В. В., Намятов И. Г., Бунев В. А., Бабкин В. С.** О природе сверхадиабатических температур в богатых углеводородных пламенах // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 38–41.
17. **Князьков Д. А., Шварцберг В. М., Дмитриев А. М., Осипова К. Н., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Бурлука А.** Изучение химии горения тройных топливных смесей водорода и углеводородов C_1–C_4 при атмосферном давлении // Физика горения и взрыва. — 2017. — Т. 53, № 5. — С. 3–12. — DOI: 10.15372/FGV20170501.

Поступила в редакцию 08.10.2020.
После доработки 08.12.2020.
Принята к публикации 19.02.2021.