

УДК 546.36

# ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ДОБАВКИ ОКСИДА УГЛЕРОДА НА ПЛАМЕНА СМЕСЕЙ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА С ВОЗДУХОМ

В. А. Бунев

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

Численным моделированием показано, что действие добавки CO в малых количествах в богатые смеси диметилового эфира обусловлено только физическим вкладом в значение нормальной скорости распространения пламени. Химический вклад отсутствует. Поэтому экстраполяция линейных участков зависимостей богатых концентрационных пределов распространения пламени до нулевых концентраций азота, CO<sub>2</sub> и CO дает одно и то же значение концентрации диметилового эфира. Получено соотношение между химическим и физическим вкладами действия фиксированной добавки CO во всем диапазоне концентраций диметилового эфира в смеси с воздухом. Добавка CO действует на реализацию сверхдиабатических температур в пламени диметилового эфира так же, как инертные добавки CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>.

Ключевые слова: диметиловый эфир, азот, оксиды углерода, пределы распространения пламени, сверхравновесные температуры пламени.

DOI 10.15372/FGV2023.9301

EDN FIUAOM

## ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–4] приведены экспериментальные данные по зависимости богатого предела распространения пламени в смесях диметилового эфира (ДМЭ) с воздухом от величины добавок N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, HFC-227ea, HFC-134a. Характерной особенностью этих зависимостей является достаточно быстрое уменьшение предельной концентрации ДМЭ на нелинейном участке зависимости при относительно низких концентрациях добавки. При дальнейшем увеличении концентрации добавки предельная концентрация ДМЭ уменьшается линейно. При этом экстраполяция линейных участков до нулевых значений концентрации добавок дает практически одно и то же значение концентрации ДМЭ. В том числе это касается и добавок CO и CH<sub>4</sub>. Аналогичные зависимости наблюдались ранее с некоторыми добавками в богатые смеси водорода [5, 6]. Для смесей водорода численным моделированием было показано, что ингибирирование связано с тем, что исследованные добавки при малых концентрациях существенно уменьшают концентрацию радикала OH в низкотемпературной области фронта пламени. В случае с ДМЭ, когда добавляются инертные азот или диок-

сид углерода, их влияние не может быть связано с уменьшением концентрации радикалов в низкотемпературной области фронта пламени. Можно предположить, что все эти добавки (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, HFC-227ea, HFC-134a) могут каким-то образом одинаково влиять на реализацию сверхдиабатических температур во фронте пламени богатых смесей ДМЭ. Либо можно предположить, что добавки CO и CH<sub>4</sub> в богатых смесях ДМЭ проявляют себя как инертные добавки. Чтобы показать, что добавка CO ведет себя в богатых смесях ДМЭ как инертный компонент, можно использовать метод [7]. В работе [7] исследовалась роль добавки CO<sub>2</sub> в пламени метана и было показано, что добавка CO<sub>2</sub> участвует в реакциях и ее влияние не сводится только к роли инертного разбавителя. Рассматривались два варианта: а) добавленная молекула CO<sub>2</sub> участвовала в соответствующих реакциях; б) добавленная молекула CO<sub>2</sub> была обозначена как FCO<sub>2</sub> и участвовала в реакциях только в качестве третьего тела. Этот простой метод меченых атомов в численном моделировании позволил разделить действие добавки на физический и химический вклады в значение нормальной скорости пламени. Под физическим влиянием подразумевается разбавление смеси и изменение диффузионных свойств. В более поздних работах [8, 9]

метод [7] позволил разделить на физическую и химическую составляющие воздействие добавки  $H_2$  на пламена  $CH_4$  и  $C_2H_6$  и воздействие добавки  $CH_4$  на пламя сингаза. В этих работах было показано, что соотношение между физическим и химическим влиянием существенно зависит от эквивалентного соотношения. При этом доля химического влияния уменьшается при увеличении эквивалентного соотношения. Однако в этих статьях нет определенных данных о доле химического влияния для околопредельных бедных и богатых смесей.

Целью работы было показать путем численного моделирования, что влияние добавок  $CO$  на пламя богатых смесей ДМЭ не связано с химическим воздействием, а обусловлено только физическим вкладом в значение нормальной скорости пламени. Этот результат позволит понять, почему экстраполяция линейных участков зависимостей богатых пределов от концентрации добавок  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ , HFC-227ea, HFC-134a до их нулевых значений дает практически одно и то же значение концентрации ДМЭ.

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В данной работе численное моделирование процесса распространения пламени в смесях ДМЭ с воздухом проводилось с использованием программы [10] и кинетической схемы окисления ДМЭ [11]. Для того чтобы узнать роль добавленного  $CO$  в пламени ДМЭ, необходимо было применить метод [7], т. е. модифицировать исходную схему реакций, поставив метку на  $CO$ . В данной работе рассматривались добавки  $CO$  и  $FCO$ . Добавки  $CO$  и  $FCO$  имели одни и те же диффузионные свойства и одни и те же термодинамические данные. Частица  $FCO$  участвует только в тримолекулярных реакциях в качестве инертной третьей частицы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны экспериментальные зависимости богатых пределов распространения пламени в смесях ДМЭ с воздухом от концентрации добавок  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  по данным [2–4]. Видно, что экстраполяция линейных участков зависимостей до нулевых значений этих добавок указывает практически на одну и ту же концентрацию диметилового эфира — 15 % (об.). Это свойственно не только

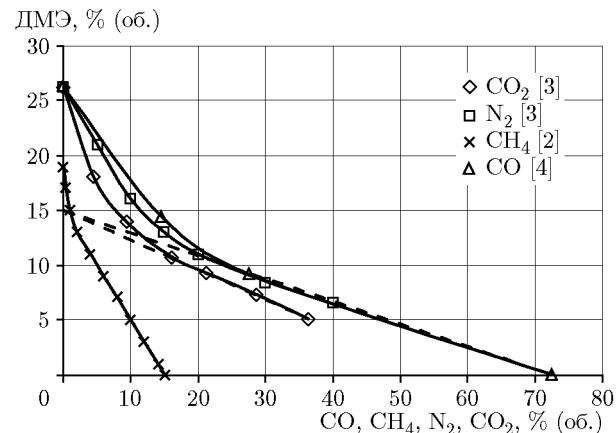


Рис. 1. Зависимость богатых пределов распространения пламени в смесях диметилового эфира с воздухом от концентрации добавок  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  и  $CO$  по данным работ [2–4]

инертным добавкам, которые участвуют в химических реакциях практически только в качестве третьей частицы в тримолекулярных реакциях, но и горючим компонентам  $CO$  и  $CH_4$ . Это может означать, что  $CO$  и  $CH_4$  либо не участвуют в реакциях и не расходуются, либо их участие в реакциях приводит только к физическому воздействию на скорость распространения пламени в богатых смесях ДМЭ с воздухом. Естественно, что и  $CO$ , и  $CH_4$  принимают участие в реакциях уже в низкотемпературной области фронта пламени. Они расходуются. При этом убыль добавленного  $CO$  может компенсироваться его образованием за счет реакций с фрагментами молекулы ДМЭ, например, за счет реакций  $CH_2CO + H = CH_3 + CO$ ,  $HCO + O_2 = CO + HO_2$  и  $HCO + M = H + CO + M$ .

На рис. 2 приведены численные данные о зависимости нормальной скорости распространения пламени  $S_u$  от концентрации диметилового эфира для смесей ДМЭ без добавок и с добавками 10 %  $CO$  и 10 %  $FCO$  ( $p = 0.1$  МПа,  $T = 300$  К). Видно, что физическое воздействие 10 %  $CO$  уменьшается практически до нулевого значения как в сторону бедных, так и в сторону богатых смесей ДМЭ. Под физическим вкладом  $CO$  подразумевается эффект разбавления при добавлении  $CO$  и изменение термодиффузионных свойств смеси. Физический вклад определяется как разница в скоростях в смеси без добавки  $CO$  и в смеси с добавкой 10 %  $FCO$ . Под химическим вкладом подразумевается раз-

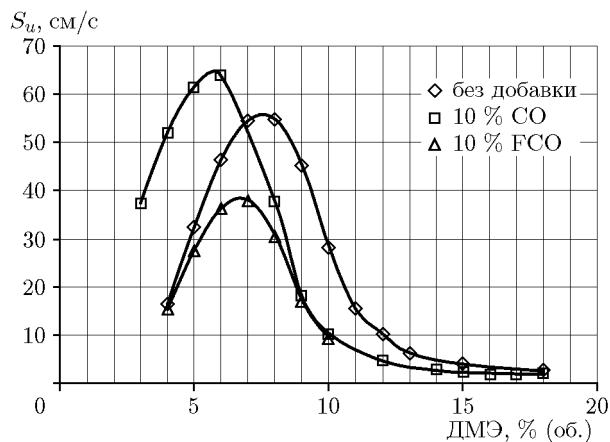


Рис. 2. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации диметилового эфира в смеси с воздухом без добавок и с добавками CO и FCO ( $T = 300$  K,  $p = 0.1$  MPa)

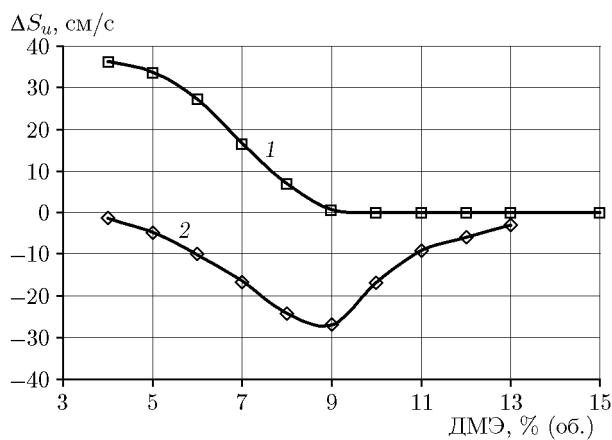


Рис. 3. Зависимость от концентрации диметилового эфира химического (1) и физического (2) вкладов в скорость распространения пламени в смеси ДМЭ с воздухом с добавкой 10 % CO ( $T = 300$  K,  $p = 0.1$  MPa)

ница в значениях скоростей в смеси с добавкой 10 % CO и в смеси с добавкой 10 % FCO. На рис. 3 приведены данные по соотношению между физическим и химическим вкладами в значение нормальной скорости пламени в зависимости от концентрации ДМЭ. Видно, что химический вклад практически равен нулю при концентрации ДМЭ больше 9 %. Наибольший физический вклад имеет место также при концентрации 9 % ДМЭ. Соответственно, участие CO в реакциях, как и участие  $N_2$  и  $CO_2$ , приводит только к физическому воздействию на скорость распространения пламени в богатых

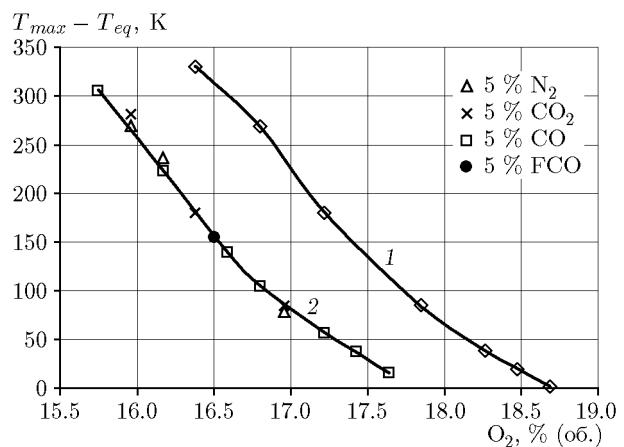


Рис. 4. Зависимость параметра  $T_{max} - T_{eq}$  от концентрации кислорода в смеси диметилового эфира с воздухом без добавок (1) и с добавками (2)  $N_2$ ,  $CO_2$ , CO ( $T = 300$  K,  $p = 0.1$  MPa)

смисях ДМЭ с воздухом. Именно поэтому экстраполяция линейных участков зависимостей богатых пределов распространения пламени от добавок оксида углерода CO,  $N_2$  и  $CO_2$  до их нулевых значений дает практически одну и ту же концентрацию ДМЭ. В данном случае CO ведет себя аналогично инертным добавкам.

На рис. 4 представлены зависимости величины  $T_{max} - T_{eq}$  от концентрации кислорода в смисях ДМЭ с воздухом при фиксированном количестве добавок: 5 %  $N_2$ , 5 %  $CO_2$ , 5 % CO и 5 % FCO. Здесь  $T_{max}$  — максимальная температура во фронте пламени, а  $T_{eq}$  — равновесная адиабатическая температура продуктов сгорания в этом пламени. Видно, что величина сверхадиабатики  $T_{max} - T_{eq}$  зависит только от концентрации кислорода и не зависит от того, является ли добавка в смеси инертным компонентом или относится к горючему веществу. Несмотря на то, что добавленный оксид углерода участвует в реакциях во фронте пламени, его влияние на сверхадиабатическую температуру такое же, как и у  $CO_2$  и  $N_2$ . Другими словами, данные, представленные на рис. 4, показывают, что добавка CO действует на реализацию сверхадиабатических температур в пламени диметилового эфира так же, как инертные добавки  $CO_2$  и  $N_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью численного моделирования получено соотношение между химическим и фи-

зическим вкладами в значение нормальной скорости распространения пламени при добавлении оксида углерода CO в смесь. Показано, что добавление небольших количеств CO в богатые смеси диметилового эфира с воздухом приводит только к физическому воздействию на пламя. Поэтому CO, N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> одинаково влияют на богатые пределы распространения пламени в этих смесях. Можно предполагать, что и малые добавки метана в богатые смеси диметилового эфира с воздухом также приводят только к физическому воздействию при нулевом химическом вкладе в значение нормальной скорости распространения пламени. Добавка CO действует на реализацию сверхадиабатических температур в пламени диметилового эфира так же, как инертные добавки CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Институту химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН (номер госрегистрации 1025403648445).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Zhang K., Meng X. Y., Wu J. T. Flammability limits of binary mixtures of dimethyl ether with five diluent gases // J. Loss Prev. Process Ind. — 2014. — V. 29. — P. 138–143. — DOI: 10.1016/j.jlp.2014.02.008.
- Zhang B., Ng H. D. Explosion behavior of methane-dimethyl ether/air mixtures // Fuel. — 2015. — V. 157. — P. 56–63. — DOI: 10.1016/j.fuel.2015.04.058.
- Zabetakis M. G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors. — Bureau of Mines, 1965. — Bull. 627.
- Kondo S., Takizawa K., 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.
- Бунев В. А. О роли диффузии атома водорода при ингибиции пламени водорода // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 3–7. — EDN: NXZVRZ.
- Бунев В. А., Намятов И. Г., Бабкин В. С. О механизме ингибиции пропаном пламени водорода // Хим. физика. — 2007. — Т. 26, № 9. — С. 39–45. — EDN: IAZORP.
- Liu F., Guo H., Smallwood G. J. The chemical effect of CO<sub>2</sub> replacement of N<sub>2</sub> in air on the burning velocity of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> premixed flames // Combust. Flame. — 2003. — V. 133, N 4. — P. 495–497. — DOI: 10.1016/S0010-2180(03)00019-1.
- Xiang L., Jiang H., Ren F., Chu H., Wang P. Numerical study of the physical and chemical effects of hydrogen addition on laminar premixed combustion characteristics of methane and ethane // Int. J. Hydrogen Energy. — 2020. — V. 45, N 39. — P. 20501–20514. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.040.
- Wang F., Wang Y., Zhang D., Wen X., Chen G. Experimental and numerical study of the effects of N<sub>2</sub> dilution and CH<sub>4</sub> addition on the laminar burning characteristics of syngas // Fuel. — 2022. — V. 329. — 125403. — DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125403.
- Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A. A Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames. — Rep. SAND85-8240. — Sandia Nat. Lab., Albuquerque, NM, 1985.
- Kaiser E. W., Wallington T. J., Hurley M. D., Platz J., Curran H. J., Pitz W. J., Westbrook C. K. Experimental and modeling study of premixed atmospheric-pressure dimethyl ether-air flames // J. Phys. Chem. A. — 2000. — V. 104, N 35. — P. 8194–8206. — DOI: 10.1021/jp994074c.

Поступила в редакцию 23.01.2023.

После доработки 09.02.2023.

Принята к публикации 05.04.2023.