

УДК 536.461+536.462

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ БОГАТЫХ СМЕСЕЙ МЕТИЛОВОГО СПИРТА И ВОДОРОДА С ВОЗДУХОМ

В. А. Бунев

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

Экспериментально и численными методами исследованы процессы горения богатых смесей метанола и водорода с воздухом. Показано, что отклонение от правила Ле Шателье для богатых пределов распространения пламени обусловлено двумя факторами: ингибированием метанолом распространения пламени в богатых смесях водорода и наличием сверхадиабатических температур в богатых смесях метанола. Показано, что результат действия добавки водорода в малых количествах в богатые смеси метанола совпадает с результатом действия инертных добавок азота и диоксида углерода. Численное моделирование показало, что добавление небольших количеств водорода в богатые смеси метанола приводит только к физическому воздействию на нормальную скорость распространения пламени. Добавки H_2 действуют на реализацию сверхадиабатических температур в пламени метанола так же, как инертные добавки CO_2 и N_2 .

Ключевые слова: водород, метанол, азот, оксид углерода, пределы распространения пламени, меченые атомы, сверхадиабатические температуры.

DOI 10.15372/FGV2022.9265

EDN PTVDDY

ВВЕДЕНИЕ

Знания о пределах распространения пламени в смесях топливо — окислитель важны для оценки пожаро- и взрывобезопасности того или иного технологического процесса. Особый интерес представляют смеси, в которых имеются два или более вида топлива. Метанол рассматривается в качестве возобновляемого источника энергии или в качестве добавок к другим топливам [1]. Естественно, что исследователей интересует результат воздействия добавления того или иного вида топлива на процессы распространения пламени в смесях метанола с окислителем. Например, в работе [2] получены экспериментально области распространения пламени в смесях метанол — метан — воздух. Авторами [2] показано, что правило Ле Шателье [3] для богатых пределов распространения пламени не выполняется. Из характера зависимости предела можно сделать вывод о том, что метанол окисляется преимущественно тогда, когда концентрация кислорода недостаточна для полного окисления и метана, и метанола. Добавка водорода в смеси метанола и воздуха также представляет интерес, поскольку она может существенно уве-

личивать скорость распространения пламени. Воздействие добавок водорода на процесс горения в этих смесях изучено мало. Действие метанола при добавлении в богатые смеси водорода с воздухом можно разделить на две составляющие [4]. Метанол обладает определенной эффективностью ингибирования (глубиной ингибирования), связанной с реакциями добавки с активными радикалами, что уменьшает концентрацию последних и тем самым уменьшает нормальную скорость распространения пламени. Вторая составляющая связана с теплофизическим воздействием на процесс распространения пламени. С другой стороны, неясно, как будут действовать добавки водорода в богатые смеси метанола, в которых реализуются сверхадиабатические температуры.

Цель работы — экспериментальное и численное исследование процесса горения богатых смесей метанола и водорода с воздухом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе пределы распространения пламени определялись в условиях сферического реактора объемом 3 л с центральным поджигом. Смесь метанола с воздухом и добавками водорода, азота и оксида углерода CO_2 го-

товилась в смесителе. Метанол из испарителя с температурой $65 \div 70$ °С подавался в смеситель по обогреваемым трубопроводам. Азот, CO_2 и водород дозировались из баллонов. Дозировка компонентов горючей смеси в смесителе проводилась по U-образному ртутному манометру. Все коммуникации и смеситель обогревались для предотвращения конденсации метанола. Готовая смесь перепускалась из смесителя в нагретый реактор с помощью электромагнитного клапана. Реактор был снабжен электрическим обогревателем. Это позволяло поддерживать температуру стенок в пределах $80 \div 700$ °С. Горючая смесь поджигалась в центре реактора конденсаторной искрой малой продолжительности (≈ 10 мс). В качестве электродов использовалась молибденовая проволока диаметром 1 мм. Спектр такой искры соответствует спектру смеси, в которой происходит разряд, т. е. материал электродов не распыляется и не влияет на условия поджигания и распространение пламени [5]. Напряжение на конденсаторах составляло $6 \div 6.5$ кВ, запасенная энергия — $1.5 \div 1.8$ Дж. Время перепуска — 0.5 с. Оно определялось от момента открытия клапана до выхода давления на «полочку». Считалось, что пламя распространяется после зажигания, если давление после сгорания превышало начальное на 0.01 МПа. За предел распространения пламени принималось значение концентрации метанола в смеси, соответствующее составу, находящемуся между составом, для которого емкостным датчиком зарегистрировано минимальное повышение давления 0.01 МПа, и составом, для которого оно не зарегистрировано. Точность определения значения предела ± 0.1 % (об.). Смесь поджигалась автоматически через 1 с после перепуска. Сравнение пределов распространения пламени в богатых смесях метанола при различных температурах, полученных в стандартных условиях вертикальной трубы при нижнем поджигании [6] или в сосудах малого объема [2], с результатами настоящей работы показало их хорошее совпадение (рис. 1). Данные при температурах 100 и 200 °С получены стандартным методом в вертикальной трубе диаметром 5 см и длиной 1.5 м при нижнем поджигании [6]. Данные для температур 50 и 100 °С [2] и 400 °С [6] получены в сосудах небольшого объема. При этом можно отметить, что в работе [2] использовались два сосуда разного объема и два разных критерия предела. Можно добавить, что в ра-

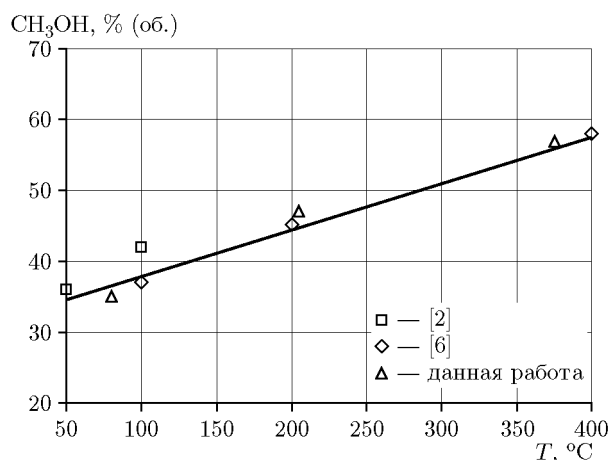


Рис. 1. Зависимость пределов распространения пламени в смесях метанол — воздух от начальной температуры ($p = 0.1 \div 0.12$ МПа)

боте [7] для температур 50 и 200 °С приведены значения пределов для метанола 36.4 и 44.8 % (об.), достаточно близкие к представленным на рис. 1 значениям. Видно, что используемый в данной работе экспериментальный метод можно применить для получения пределов распространения пламени в смесях метанол — воздух при повышенных температурах.

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для достижения поставленной цели использовалась программа [8] с кинетической схемой окисления метилового спирта [9]. Механизм [9] достаточно хорошо описывает и наши экспериментальные данные по нормальным скоростям для смесей метанола и водорода [10]. Для того чтобы узнать результат участия добавленного водорода в реакциях в пламени метанола, необходимо было исходную схему реакций модифицировать, поставив метку на атомы водорода. Модификация проводилась по методу численного моделирования с меткой, предложенному в [11]. При помещении метки на атом водорода количество реагентов увеличивается с 19 до 68, а количество реакций — с 89 до 821. Для термодинамических данных частиц с меткой учитывалось изменение числа симметрии молекулы. Использовался также простой вариант модификации кинетической схемы, в котором был запрет на участие в реакциях добавленного водорода, обозначенного в схеме символом FH_2 . Добавленный FH_2 участвует в реакциях только в качестве инертной частицы. Механизм с меткой FH_2 отличается от механизма

без метки только тем, что в реакциях с участием H_2 в качестве третьей частицы добавляется реакция с участием FH_2 с коэффициентом увеличения скорости реакции, равным коэффициенту увеличения скорости реакции для H_2 . Впервые простой вариант модификации кинетической схемы был предложен в работе [12] с целью узнать, сводится ли роль добавки CO_2 только к роли инертного разбавителя. В более поздних работах [13, 14] авторам удалось, используя метод [12], разделить физический и химический вклады влияния N_2 и CH_4 на пламя сингаза [14] и H_2 на пламена метана и этана [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены зависимости богатого предела распространения пламени в смесях метанола с воздухом от добавок H_2 , CO_2 и N_2 при трех разных температурах и давлении 0.12 МПа. Для смесей метанола с водородом характерно наличие двух нелинейных участков — при малых концентрациях метанола и при малых концентрациях водорода. При малых концентрациях метанол ингибирует распространение пламени. Особенность экспериментальных данных заключается в том, что влияние добавки до 10 ÷ 15 % водорода на богатый предел полностью совпадает с воздействием добавки CO_2 и азота. Этот факт может ука-

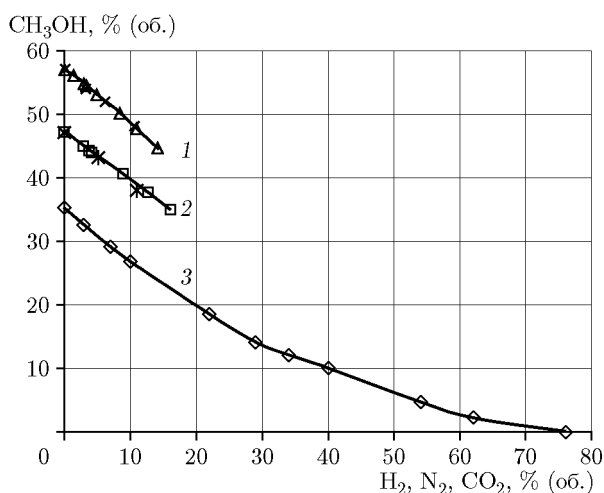


Рис. 2. Зависимость богатых пределов распространения пламени в смесях метанол — воздух от добавок H_2 , CO_2 , N_2 :

$p = 0.12$ МПа; 1 — H_2 (\times), CO_2 (Δ), $T = 648$ К; 2 — H_2 (\times), N_2 (\square), $T = 478$ К; 3 — H_2 , $T = 353$ К

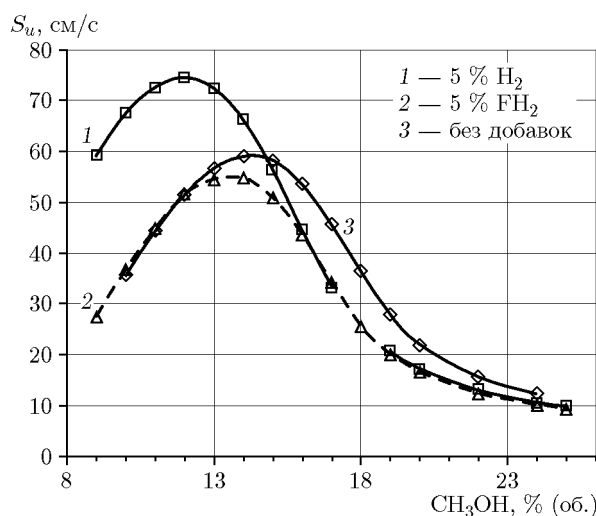


Рис. 3. Зависимость нормальной скорости распространения пламени от концентрации метанола в смесях метанол — воздух без добавок и с добавками ($p = 0.12$ МПа, $T = 353$ К)

зывать на то, что водород в этом случае вносит только физический вклад в значение нормальной скорости распространения пламени. Под физическим вкладом водорода подразумевается эффект разбавления при добавлении водорода и изменение термодиффузии в смеси. Моделирование с использованием кинетических схем с добавками 5 % H_2 и 5 % FH_2 показало, что значения нормальной скорости распространения пламени S_u при концентрациях метанола больше 16 % одинаковы (рис. 3). Это означает, что добавка 5 % H_2 вносит только физический вклад в значение нормальной скорости, а химический вклад равен нулю. Под физическим вкладом подразумевается разница в скоростях в смеси без добавки H_2 и в смеси с добавкой 5 % FH_2 . Под химическим вкладом подразумевается разница в скоростях в смеси с добавкой 5 % H_2 и в смеси с добавкой FH_2 . Химический вклад начинает расти с уменьшением концентрации метанола (рис. 4, кривая 1). Наибольший физический вклад наблюдается для 17 % CH_3OH . Наибольший химический вклад, естественно, имеет место в бедной стороне концентраций метанола.

Нулевое химическое воздействие добавки водорода в богатых смесях метанола с воздухом не означает, что добавленный H_2 не участвует в реакциях и не расходуется. На рис. 5 приведены данные, показывающие, что добавленный меченый водород H_2^* действительно расходуется (кривая 2). Однако уменьше-

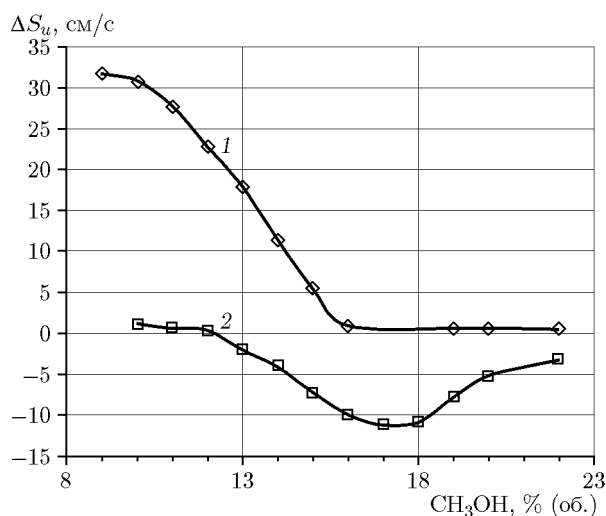


Рис. 4. Зависимость химического (1) и физического (2) вкладов в значение нормальной скорости распространения пламени в смесях метанола с воздухом от концентрации метанола при добавке 5 % водорода ($p = 0.12$ МПа, $T = 353$ К)

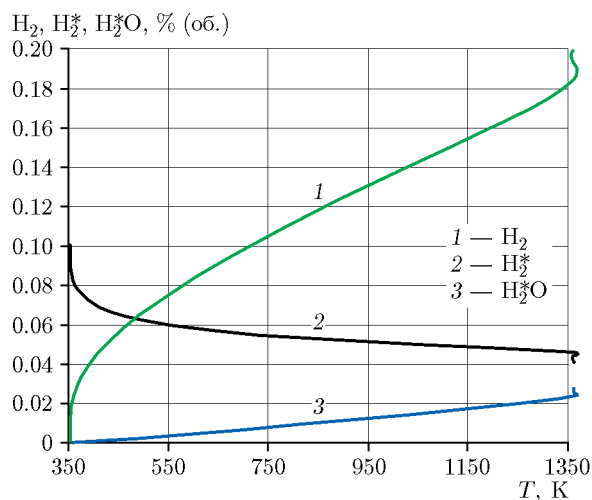


Рис. 5. Профили концентраций добавок во фронте пламени в смеси 25 % $\text{CH}_3\text{OH}/10$ % H_2^* / воздух ($p = 0.12$ МПа, $T = 353$ К)

ние концентрации меченого H_2^* во фронте пламени компенсируется образованием немеченого H_2 (кривая 1) в реакциях метанола. Меченый атом H^* присутствует также в молекулах HH^* . Однако концентрация HH^* на порядок ниже концентраций H_2 и H_2^* , поэтому на рис. 4 зависимость концентрации HH^* от температуры во фронте пламени не представлена.

То, что на богатые пределы в смеси метанол — воздух добавки водорода, азота и диоксида углерода действуют практически одина-

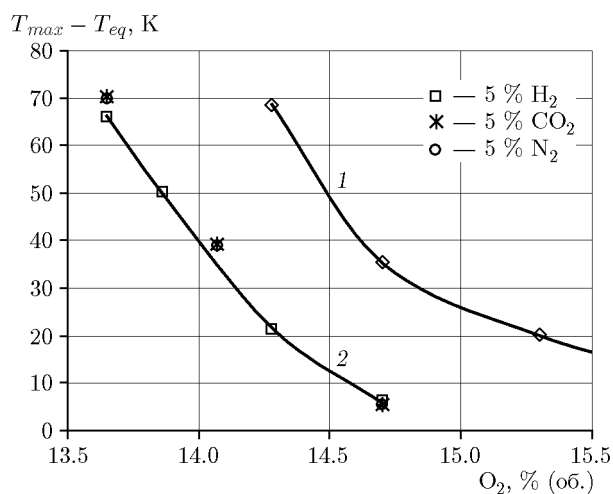


Рис. 6. Зависимость величины $T_{\max} - T_{eq}$ от концентрации кислорода в смеси метанол — воздух без добавок (1) и с добавками (2) ($p = 0.12$ МПа, $T = 353$ К)

ково, может означать, что уровень сверхадиабатики в этих пламенах зависит только от концентрации кислорода в смеси. На рис. 6 представлена зависимость величины $T_{\max} - T_{eq}$ от концентрации кислорода при добавках 5 % H_2 , 5 % N_2 и 5 % CO_2 . Естественно, что добавленный водород участвует в реакциях с образованием воды. Однако этот факт не влияет на величину $T_{\max} - T_{eq}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены экспериментальные данные по пределам распространения пламени в смесях метанола с воздухом с добавками водорода, азота и оксида CO_2 . Установлено, что малые добавки водорода, азота и CO_2 воздействуют на предел практически одинаково. Численное моделирование показало, что добавление небольших количеств водорода в богатые смеси метанола приводит только к физическому воздействию на значение нормальной скорости распространения пламени. Поэтому водород, азот и оксид углерода CO_2 одинаково влияют на богатые пределы распространения пламени в смесях метанола с воздухом. Показано, что соотношение между химическим и физическим воздействием зависит от концентрации метанола в смеси с воздухом. Из полученных данных следует, что добавка водорода действует на реализацию сверхадиабатических температур в пламенах богатых смесей метанола так же, как инертные добавки CO_2 и N_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Verhelst S., Turner J. W. G., Sileghem L., Vancoillie J. Methanol as a fuel for internal combustion engines // Prog. Energy Combust. Sci. — 2019. — V. 70. — P. 43–88. — DOI: 10.1016/j.pecs.2018.10.001.
2. Markus D., Schildberg H. P., Wildner W., Krdzalic G., Maas U. Flammability limits of premixed methane/methanol/air flames // Combust. Sci. Technol. — 2003. — V. 175, N 11. — P. 2095–2112. — DOI: 10.1080/714923190.
3. Le Chatelier H. L. Note sur le dosage du grisou par les limites d'inflammabilité // Ann. Mines. — 1891. — Т. 19, N 8. — P. 388–395.
4. Бунев В. А., Бабкин В. С. О причинах отклонения от правила Ле-Шателье для пределов распространения пламени // Физика горения и взрыва. — 1975. — Т. 11, № 1. — С. 135–138.
5. Хитрин Л. И. Основы горения углеводородных топлив. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
6. Zabetakis M. G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors // US Bureau of Mines. Bulletin 627. — 1965.
7. Fiumara A. Safety in chemical processes. Explosive combustion. I. Limits of inflammability of methanol and dimethyl ether // Riv. Combust. — 1971. — V. 25, N 9. — P. 327–341.
8. Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A. CHEMKIN-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics // Rep. SAND 89-8009B. — Sandia National Lab., 1989.
9. Li J., Zhao Z., Kazakov A., Chaos M., Dryer F. M., Scire J. J., Jr. A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH combustion // Int. J. Chem. Kinet. — 2007. — V. 39, N 3. — P. 109–136. — DOI: 10.1002/kin.20218.
10. Замащиков В. В., Бунев В. А., Шварцберг В. М., Бабкин В. С. К обоснованию применимости кинетической схемы для численного исследования пламени смесей водорода и метанола с воздухом // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 2. — С. 18–20. — DOI: 10.15372/FGV20160202. — EDN: VVYUOH.
11. 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. — EDN: QBDXKB.
12. Liu F., Guo H., Smallwood G. J. The chemical effect of CO₂ replacement of N₂ in air on the burning velocity of CH₄ and H₂ premixed flames // Combust. Flame. — 2003. — V. 133, N 4. — P. 495–497. — DOI: 10.1016/S0010-2180(03)00019-1.
13. 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.
14. Wang F., Wang Y., Zhang D., Wen X., Chen G. Experimental and numerical study of the effects of N₂ dilution and CH₄ addition on the laminar burning characteristics of syngas // Fuel. — 2022. — V. 329. — 125403. — DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125403.

Поступила в редакцию 21.11.2022.

После доработки 18.04.2023.

Принята к публикации 24.05.2023.