

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДОРОДА НА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГОРЮЧИХ

В. Я. Басевич, С. Н. Медведев, С. М. Фролов, Ф. С. Фролов

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

В настоящее время в двигателестроении и энергетике активно обсуждаются идеи перехода от использования классических углеводородных горючих к частичному или полному использованию водорода как горючего [1]. Это связано, главным образом, с уникальными свойствами водорода — низкой плотностью ($0,08 \text{ кг/м}^3$ при 300 К и 1 атм), широкими пределами горения (от 4 до 75% (об.) в воздухе), высокой скоростью ламинарного пламени ($2,3 \text{ м/с}$ при нормальных условиях) и очень низкой энергией зажигания ($0,02 \text{ мДж}$). Известно, что при горении водородно-воздушных смесей могут образовываться только оксиды азота, причем при коэффициенте избытка горючего в смеси $\Phi < 0,5$ их выход практически отсутствует. При горении же углеводородных горючих могут дополнительно образовываться оксиды углерода и сажа. Однако при замещении части углеводородного горючего водородом и существенном обеднении смеси горение таких смесевых составов также может сопровождаться очень низким выходом вредных веществ. Именно эта особенность смесевых составов привлекает внимание специалистов ввиду ужесточения требований к эмиссионным показателям транспортных двигателей и стационарных энергетических установок.

Несмотря на то, что характеристики самовоспламенения и горения водорода и моторных топлив весьма хорошо изучены, таких данных для смесевых составов в литературе недостаточно. В основном имеются данные по горению (например, метан-водород [2], пропан-водород [3], керосин-водород [4, 5]) и по самовоспламенению смесевых составов легких углеводородов с водородом (метан-водород [6]). Удивительно, но при обсуждении перспектив использова-

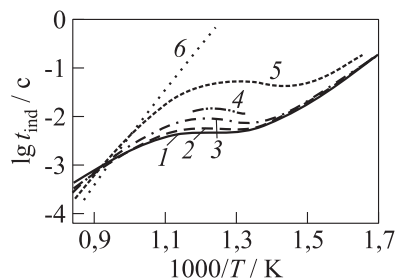


Рис. 1 Расчетные зависимости задержек самовоспламенения от начальной температуры для стехиометрических гомогенных смесей $n\text{-C}_7\text{H}_{16}\text{-H}_2\text{-воздух}$ с разным содержанием водорода в горючем: 1 — 0%(об.); 2 — 10; 3 — 50; 4 — 70; 5 — 90; 6 — 100%(об.); $P_0 = 1,5$ МПа

ния смесевых составов не учитывается тот факт, что реакционная способность водорода в воздухе не всегда выше реакционной способности углеводородов, особенно при относительно низких температурах. Изучению этого эффекта, в частности, была посвящена диссертация одного из авторов данного сообщения [7].

Цель данной работы — теоретическое исследование влияния добавок водорода на самовоспламенение гомогенных и гетерогенных (капельных) смесей тяжелых углеводородных горючих с воздухом. В качестве углеводородных горючих рассматривали n -гептан и n -декан. В расчетах использовали детальный кинетический механизм (ДКМ) окисления и горения n -декана, содержащий n -гептановый механизм как составную часть [8]. Расчеты самовоспламенения гомогенных тройных смесей углеводород–водород–воздух проводили с помощью кинетической программы [9], а тройных капельных смесей жидкий углеводород–водород–воздух — с помощью программы [10].

На рис. 1 представлены расчетные зависимости задержек самовоспламенения от температуры для стехиометрических гомогенных смесей n -гептан–водород–воздух с разным содержанием водорода в горючем от 0 до 100 %(об.) при давлении $P_0 = 1,5$ МПа. Видно, что при $T_0 \approx 1050$ К задержки самовоспламенения для смесей n -гептан–воздух и водород–воздух одинаковы. При $T_0 < 1050$ К добавки водорода в смесь n -гептан–воздух увеличивают суммарную задержку

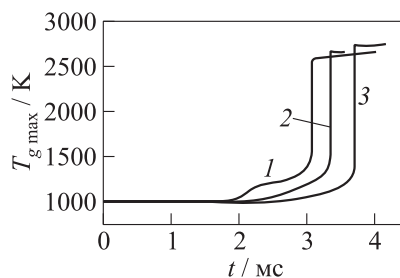


Рис. 2 Расчетные зависимости максимальной температуры газа от времени в стехиометрических смесях н-гептан (капли) – водород – воздух при разном содержании водорода: 1 — 0%(об.); 2 — 7,5; 3 — 14,75 %(об.); $d_0 = 60$ мкм, $P_0 = 2$ МПа, $T_{g0} = 1000$ К

самовоспламенения, а при $T_0 > 1050$ К — уменьшают. Отметим, что даже при больших добавках водорода (например, 90%(об.)) самовоспламенение гомогенных тройных смесей сопровождается эффектом отрицательного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции.

Перейдем к рассмотрению капельных тройных смесей. Стехиометрический состав капельных смесей н-гептана и н-декана в воздухе с добавками водорода определяли следующим образом. Сначала определяли объем воздуха, требуемый для полного сгорания капле. Затем к этому воздуху добавляли определенное количество водорода. Наконец, в образованную гомогенную водородно-воздушную смесь добавляли такое количество воздуха, которое требовалось для полного окисления водорода. Исходя из этого, рассчитывали объемную долю водорода в газовой фазе.

На рис. 2 представлены расчетные зависимости максимальной температуры в газовой фазе $T_{g \max}$ от времени t для стехиометрических смесевых составов с разным содержанием водорода: 0, 7,5 и 14,75%(об.). Расчеты проведены для капле начального диаметра $d_0 = 60$ мкм при начальной температуре $T_0 = 1000$ К и давлении $P_0 = 2$ МПа. Анализ пространственных распределений промежуточных продуктов реакции показал, что ступенчатое изменение максимальной температуры газа на рис. 2 связано с локальным появлением голубого пламени вследствие распада накопившейся пе-

рекиси водорода. С увеличением содержания водорода в тройной смеси зона голубого пламени вырождается, а суммарная задержка самовоспламенения возрастает. Учитывая результаты, представленные на рис. 1, этот эффект, казалось бы, можно считать тривиальным. Действительно, при начальной температуре 1000 К задержки самовоспламенения в гомогенной *n*-гептановоздушной смеси приблизительно в 2 раза меньше, чем в гомогенной водородно-воздушной смеси (см. рис. 1). Однако следует иметь в виду, что рис. 2 относится к самовоспламенению капельной, а не гомогенной смеси. При самовоспламенении капля температура и концентрация паров жидкости распределены неравномерно в окрестности частиц, причем самовоспламенение паров происходит в области, где температура газа ниже, чем на большем удалении от капли, а состав паровоздушной смеси существенно обеднен горючим [11]. Поэтому приведенные на рис. 2 результаты нетривиальны. Отметим также, что расчеты для капельных тройных смесей выполнены с использованием ДКМ, в который в качестве составной части входит и механизм окисления водорода. Это означает, что активные радикалы, образующиеся по каналу окисления *n*-гептана, могут взаимодействовать с водородом и продуктами реакций его окисления. На это указывает и вырождение стадии голубого пламени с увеличением содержания водорода в тройной смеси. Другими словами, в рассматриваемом примере водород влияет на процессы накопления и разложения перекиси водорода, определяющие развитие стадии голубого пламени *n*-гептана.

Высказанные выше соображения подтверждаются результатами расчетов, приведенными на рис. 3. Здесь представлено сравнение зависимостей максимальной температуры газа от времени в капельных смесях *n*-гептана (рис. 3, *a*) и *n*-декана (рис. 3, *b*) без водорода (штриховые кривые) и с добавкой 7,5%(об.) водорода при разных начальных температурах. Отчетливо видно, что добавки водорода влияют не только на суммарную задержку самовоспламенения, но и на продолжительность промежуточных стадий многостадийного процесса самовоспламенения капли. При относительно низких начальных температурах (например, при $T_0 = 800$ К) наблюдается значительное увеличение продолжительности зон холодного и голубого пламени. Это говорит об отборе водородом промежуточных радикалов, участвующих в соответствующих каналах

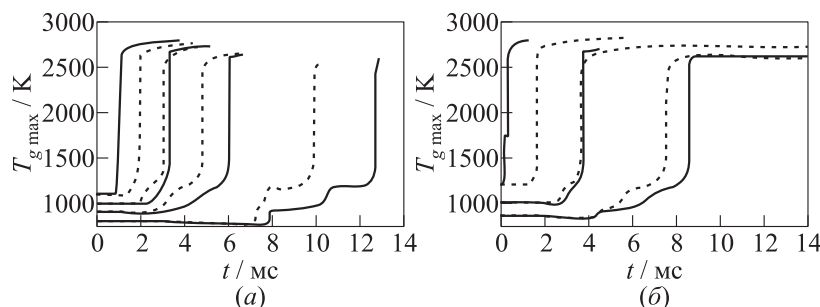


Рис. 3 Расчетные зависимости максимальной температуры газа от времени в стехиометрических смесях *n*-гептан (капли)–водород–воздух (а) и *n*-декан (капли)–водород–воздух (б) при разных начальных температурах газа и разном содержании водорода: 7,5% (об.) H_2 (сплошные кривые) и 0% (об.) H_2 (штриховые кривые); $d_0 = 60$ мкм, $P_0 = 2$ МПа

зарождения, распространения и разветвления цепей. Тем не менее, как и в гомогенных смесях, при $T_0 < 1050$ К задержка самовоспламенения тройной капельной смеси увеличивается с добавкой водорода, а при $T_0 > 1050$ К — уменьшается.

Таким образом, в работе впервые проведено численное моделирование самовоспламенения и горения гомогенных и гетерогенных (капельных) смесей тяжелых углеводородных горючих (*n*-гептана и *n*-декана) с воздухом без добавок и с добавками водорода с применением ДКМ окисления горючего. Показано, что реакционная способность у смесевых водородсодержащих горючих не всегда выше, чем у чистых углеводородных горючих. Этот факт следует иметь в виду при обсуждении перспектив использования смесевых составов с добавлением водорода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 11-08-01168, 11-08-97548-р-центр и 11-08-01297).

Литература

1. Verhelst, S., T. Wallner. 2009. Hydrogen-fueled internal combustion engines. *Progr. Energy Combust. Sci.* 35:490–527.

2. Zhanga, Y., J. Wu, and S. Ishizuka. 2009. Hydrogen addition effect on laminar burning velocity, flame temperature and flame stability of a planar and a curved CH₄-H₂-air premixed flame. *Int. J. Hydrogen Energy* 34:519–527.
3. Cheng, R. K., D. Littlejohn, P. A. Strakey, and T. Sidwell. 2009. Laboratory investigations of a low-swirl injector with H₂ and CH₄ at gas turbine conditions. *Proc. Combust. Inst.* 32(2):3001–9.
4. Frenillota, J. P., G. Cabota, M. Cazalens, B. Renoua, and M. A. Boukhalfa. 2009. Impact of H₂ addition on flame stability and pollutant emissions for an atmospheric kerosene/air swirled flame of laboratory scaled gas turbine. *Int. J. Hydrogen Energy* 34:3930–44.
5. Burguburu, J., G. Cabot, B. Renou, A. M. Boukhalfa, and M. Cazalens. 2011. Effects of H₂ enrichment on flame stability and pollutant emissions for a kerosene/air swirled flame with an aeronautical fuel injector. *Proc. Combust. Inst.* 33:2927–35.
6. Cheng, R. K., and A. K. Oppenheim. 1984. Autoignition in methane-hydrogen mixtures. *Combust. Flame* 58:125–39.
7. Медведев С. Н. Математическое моделирование самовоспламенения, горения и детонации тройных смесей углеводород-водород-воздух. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — М.: ИХФ РАН, 2011.
8. Басевич В. Я., Беляев А. А., Медведев С. Н., Посвянский В. С., Фролов С. М. Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов: переход от C₁-C₇ к C₈H₁₈, C₉H₂₀ и C₁₀H₂₂ // Химическая физика, 2011. Т. 30. № 12. С. 9–25.
9. Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М. Механизмы окисления и горения нормальных алкановых углеводородов: переход от C₁-C₃ к C₄H₁₀ // Химическая физика, 2007. Т. 26. № 7. С. 37–44.
10. Басевич В. Я., Беляев А. А., Медведев С. Н., Посвянский В. С., Фролов Ф. С., Фролов С. М. Моделирование самовоспламенения и горения капель n-гептана с использованием детального кинетического механизма // Химическая физика, 2010. Т. 29. № 12. С. 50–59.
11. Фролов С. М., Басевич В. Я., Фролов Ф. С., Борисов А. А., Сметанюк В. А., Авдеев К. А., Гоц А. Н. Корреляция между испарением и самовоспламенением капли // Химическая физика, 2009. Т. 28. № 5. С. 3.