
ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.126

**ПРОМОТИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА
И МЕТАНА НОРМАЛЬНЫМИ АЛКАНАМИ**

© 2015 г. В. Я. Басевич, С. Н. Медведев*, Ф. С. Фролов, С. М. Фролов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

*E-mail: medvedevs@center.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 31.03.2014

Методом математического моделирования исследуется влияние малых добавок тяжелых углеводородов на высокотемпературное самовоспламенение гомогенных воздушных смесей водорода и метана. В кинетических расчетах использован разработанный ранее детальный механизм окисления и горения нормальных алканов. Показано, что поведение тройных смесей водород–углеводород–воздух неоднозначно. Большие добавки углеводородов—*n*-гептана и *n*-гексадекана к водородно-воздушной смеси промотируют самовоспламенение при низких температурах и ингибируют его при высоких температурах, тогда как малые добавки углеводородов в определенном диапазоне высоких температур могут не ингибировать, а промотировать самовоспламенение. Самовоспламенение метановоздушных смесей всегда промотируется добавками тяжелых углеводородов.

Ключевые слова: кинетическое моделирование, самовоспламенение, тройные смеси водород–углеводород–воздух, метан–углеводород–воздух, промотирование, ингибирование.

DOI: 10.7868/S0207401X15030024

ВВЕДЕНИЕ

В литературе неоднократно сообщалось о перспективности использования тройных смесей водород–углеводород–воздух для решения практических задач в энергетике и транспорте, например, для снижения выхода вредных веществ при горении, для повышения устойчивости горения в потоке и т.д. (см., например, [1–3]). В наших работах [4–6] проведено численное моделирование процессов самовоспламенения и горения гомогенных водородно-воздушных смесей с гомогенными или гетерогенными (в виде капель) добавками углеводородов (на примере *n*-гептана и *n*-декана) и обнаружен ряд интересных эффектов. В [4] показано, что, с одной стороны, при температурах, меньших приблизительно $T_0 = 1050$ К, наличие углеводорода в водородно-воздушной смеси приводит к меньшей задержке самовоспламенения, чем для водородно-воздушной смеси без добавки, т.е. добавка углеводорода промотирует самовоспламенение водородно-воздушной смеси. С другой стороны, при температурах, больших $T_0 = 1050$ К, наличие углеводорода в водородно-воздушной смеси приводит к большей задержке самовоспламенения, чем для водородно-воздушной смеси без добавки, т.е. добавка углеводорода ингибирует самовоспламенение водородно-воздушной смеси.

Более детальные исследования, проведенные в работах [5, 6] показали, что вывод из работы [4] об ингибирующем действии углеводорода на самовоспламенение водородно-воздушной смеси при высоких температурах неоднозначен. Оказалось, что в условиях высоких температур малые добавки углеводорода в водородно-воздушную смесь могут не только ингибировать, но и промотировать ее самовоспламенение. Последнее представляется важным для понимания физико-химических процессов в детонационных волнах.

Цель данной работы – теоретическое исследование эффекта промотирования высокотемпературного самовоспламенения гомогенных водородно- и метановоздушных смесей малыми добавками углеводородов.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В кинетических расчетах задержек самовоспламенения тройных гомогенных смесей водород–тяжелый углеводород–воздух и метан–тяжелый углеводород–воздух использовали детальные кинетические механизмы окисления и горения *n*-гептана [7] и *n*-гексадекана [8] и кинетическую программу KINET, разработанную М.Г. Нейгауз. В кинетической программе методом “линеаризации экспоненты” [9] решаются дифференциаль-

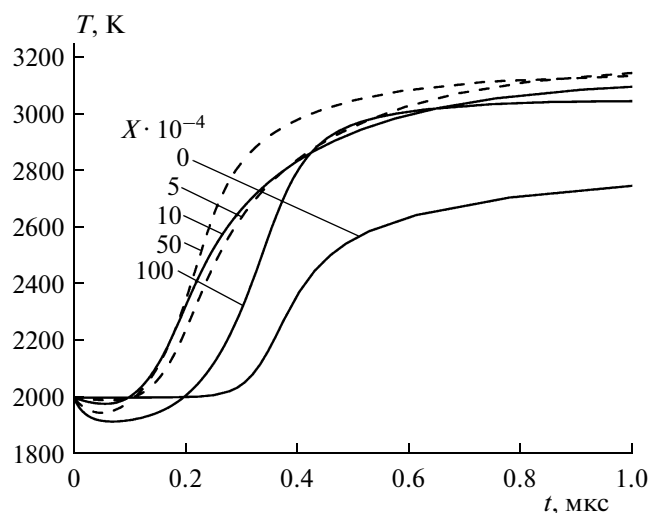


Рис. 1. Расчетная зависимость температуры от времени при самовоспламенении стехиометрической водородно-воздушной смеси при разных объемных долях добавляемых паров *n*-гептана. Начальная температура $T_0 = 2000$ К, давление $P = 15$ ата.

ные уравнения материального и теплового балансов для смеси идеальных газов в условиях постоянного давления ($P = \text{const}$):

$$\frac{d\rho_j}{dt} = \sum_i w_{ij}, \quad (1)$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \sum_{i,j} \Delta H_{ij} w_{ij}, \quad (2)$$

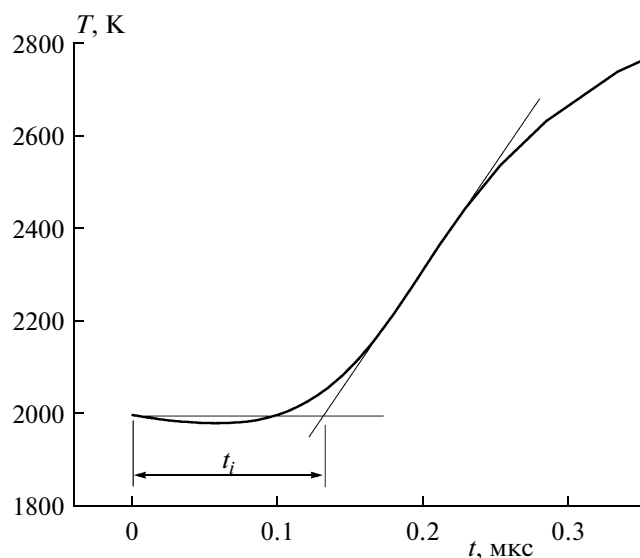


Рис. 2. Определение задержки самовоспламенения по зависимости температуры от времени.

с начальными условиями $\rho_j(0) = \rho_{j0}$, $j = 1, 2, \dots, N$ и $T(0) = T_0$, где ρ_j – парциальная плотность j -го компонента, t – время, ρ – плотность смеси, c_p – теплоемкость смеси при постоянном давлении, T – температура, w_{ij} и ΔH_{ij} – скорость и теплота i -той реакции с участием j -го компонента, а индекс “0” соответствует моменту времени $t = 0$. Давление, плотность и температура смеси связаны уравнением состояния для смеси идеальных газов: $P = \rho RT$, где R – газовая постоянная.

На рис. 1 представлена зависимость температуры от времени при самовоспламенении стехиометрической водородно-воздушной смеси с разными добавками паров *n*-гептана. Указанная объемная доля X – это доля стехиометрической *n*-гептановоздушной смеси в стехиометрической смеси водород–*n*-гептан–воздух. Видно, что малые добавки сокращают задержку самовоспламенения и в самом начале процесса снижают температуру смеси. Это происходит вследствие более легкого распада добавляемого углеводорода, в результате чего появляются атомарный водород и другие радикалы, инициирующие реакции зарождения в цепочечно-тепловом процессе самовоспламенения.

На рис. 2 показано, как определяется задержка самовоспламенения t_i : по точке пересечения прямой $T_0 = \text{const}$ и касательной к точке перегиба на зависимости температуры T от времени t . На рис. 3 представлена расчетная зависимость задержек самовоспламенения стехиометрической смеси водород–*n*-гептан–воздух от количества добавляе-

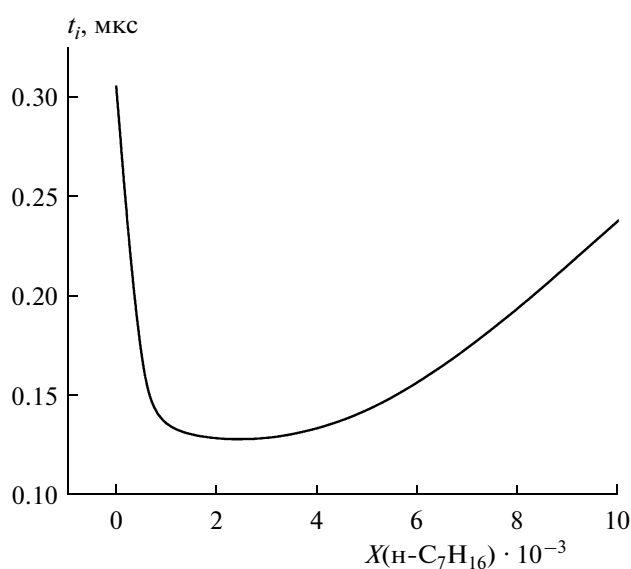


Рис. 3. Расчетная зависимость задержек самовоспламенения стехиометрической водородно-воздушной смеси от объемной доли добавляемого *n*-гептана. Начальная температура $T_0 = 2000$ К, давление $P = 15$ ата.

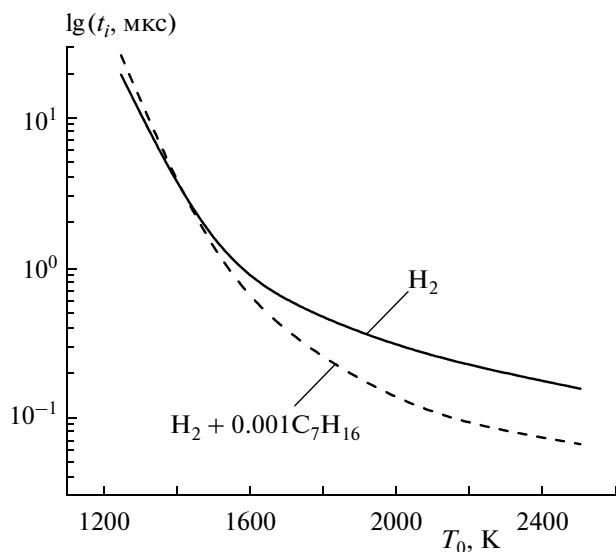


Рис. 4. Влияние начальной температуры на задержки самовоспламенения стехиометрической водородно-воздушной смеси без добавки ($X = 0$) и с добавкой ($X = 0.001$) н-гептана. Давление $P = 15$ ата.

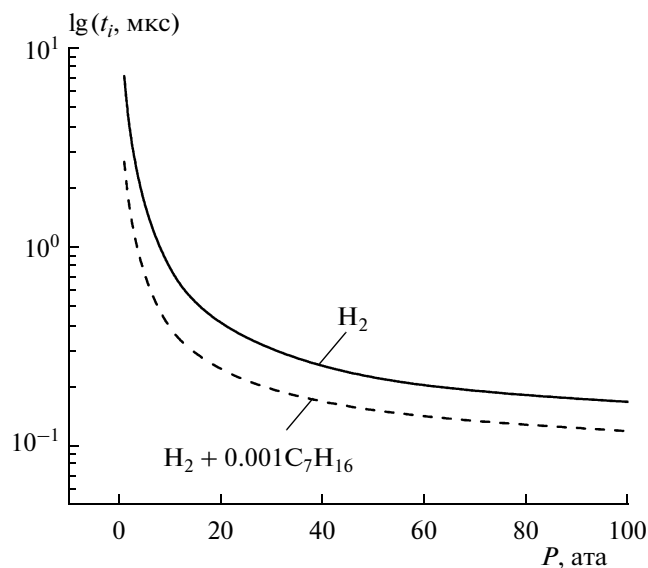


Рис. 5. Влияние давления на задержки самовоспламенения стехиометрической водородно-воздушной смеси без добавки ($X = 0$) и с добавкой ($X = 0.001$) н-гептана. Начальная температура $T_0 = 1750$ К.

мых паров н-гептана (от объемной доли X) при $T_0 = 2000$ К и $P_0 = 15$ ата. Видно, что при $X > 0.002$ эффект промотирования снижается. Отметим, что при данных значениях температуры и давления задержки самовоспламенения у стехиометрических смесей н-гептана с воздухом заметно больше, чем у стехиометрической смеси водород-воздух. Увеличение задержек самовоспламенения у тройных смесей при $X > 0.002$ происходит вследствие возрастающей роли обрыва реакционных цепей углеводородными радикалами и молекулами. При больших значениях X добавки паров н-гептана начинают ингибировать процесс самовоспламенения водородно-воздушной смеси.

На рис. 4 показано полученное путем расчета влияние начальной температуры T_0 на задержки самовоспламенения стехиометрической водородно-воздушной смеси без добавки ($X = 0$) и с добавкой н-гептана ($X = 0.001$) при давлении $P = 15$ ата. В данных условиях эффект промотирования наблюдается только при температурах $T_0 > 1400$ К.

На рис. 5 показано влияние давления P на задержки самовоспламенения стехиометрической водородно-воздушной смеси без добавки ($X = 0$) и с добавкой н-гептана ($X = 0.001$) при начальной температуре $T_0 = 1750$ К. Видно, что в диапазоне давлений от 1 до 100 ата промотирующий эффект малой добавки н-гептана при заданных значениях X и T_0 сохраняется.

На рис. 6 приведено сравнение расчетных зависимостей задержек самовоспламенения стехиометрической водородно-воздушной смеси от добавки паров н-гептана и н-гексадекана

при $T_0 = 2000$ К и $P_0 = 15$ ата. Отметим, что при этих условиях по давлению и температуре задержка самовоспламенения стехиометрической водородно-воздушной смеси н-гексадекана лишь ненамного больше, чем у стехиометрической водородно-воздушной смеси. Поэтому минимум на кривой, соответствующей тройной смеси водород-н-гексадекан-воздух, достигается при значительно больших значениях X , чем для кривой, соответствующей

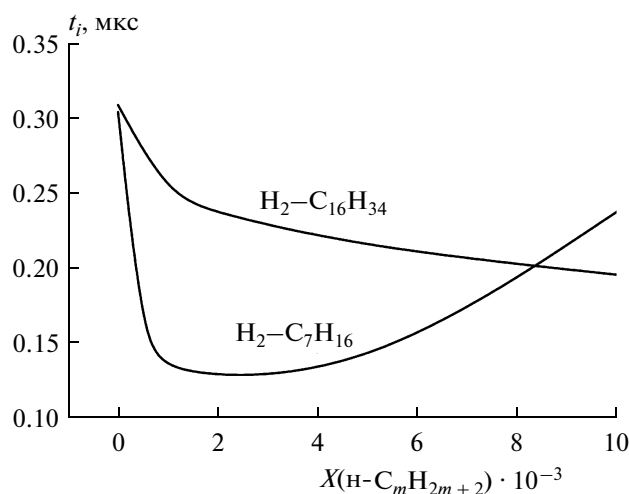


Рис. 6. Расчетные зависимости задержек самовоспламенения стехиометрической водородно-воздушной смеси от объемной доли добавляемых паров н-гексадекана и н-гептана. Начальная температура $T_0 = 2000$ К, давление $P = 15$ ата.

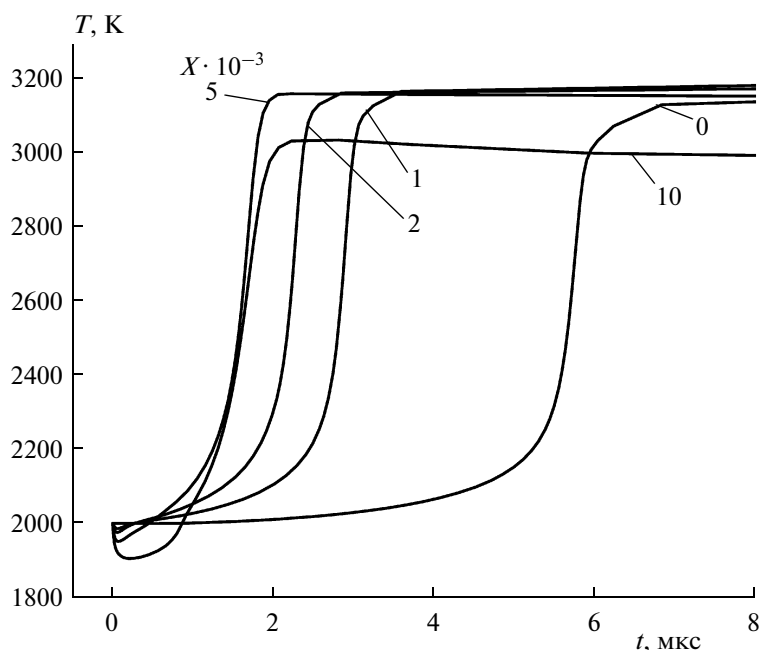


Рис. 7. Расчетная зависимость температуры от времени при самовосплавлении стехиометрической метановоздушной смеси при разных объемных долях добавляемого н-гептана. Начальная температура $T_0 = 2000$ К, давление $P = 15$ ата.

тройной смеси водород–н-гептан–воздух, и находится за пределами графика на рис. 6.

В дополнение к исследованию влияния малых добавок углеводородов на высокотемпературное самовоспламенение водородно-воздушной смеси проведено исследование влияния таких добавок на

самовоспламенение метановоздушных смесей. На рис. 7 представлена расчетная зависимость температуры от времени при самовосплавлении стехиометрической метановоздушной смеси с добавками паров н-гептана X при $T_0 = 2000$ К и $P = 15$ ата, а на рис. 8 – соответствующая расчетная зависимость задержки самовосплавления тройной смеси от X . Видно сильное сокращение задержек самовосплавления при весьма малых добавках н-гептана.

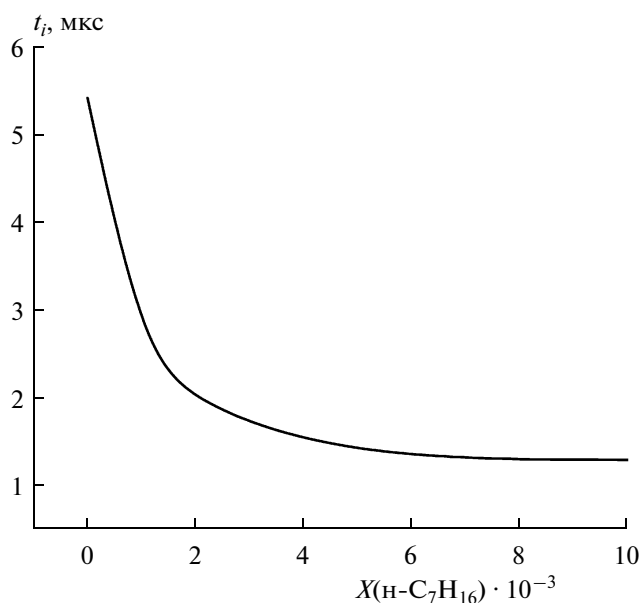


Рис. 8. Расчетные зависимости задержек самовосплавления стехиометрической метановоздушной смеси от объемной доли добавляемого н-гептана. Начальная температура $T_0 = 2000$ К, давление $P = 15$ ата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью расчетов, основанных на детальном кинетическом механизме окисления высших углеводородов (н-гептан, н-гексадекан), содержащих механизмы окисления водорода и метана как составные части, показано, что малые добавки углеводородов в определенном диапазоне высоких температур могут промотировать самовоспламенение водородно-воздушных и метановоздушных смесей. Явления промотирования и ингибирования самовосплавления широко исследованы экспериментально и объясняются на основе теории цепных реакций [10]. Представленные выше расчетные результаты находятся в качественном соответствии с выводами общего аналитического исследования промотирования самовосплавления модельных систем с неразветвленным и разветвленным механизмами процессов [11, 12], однако нуждаются в экспериментальной проверке. Исследованный диапазон микросекундных задержек самовосплавления представляет интерес для газодинамики реагиру-

ющих течений, в частности, при рассмотрении детонационных явлений, особенно в местах столкновений поперечных волн в структуре многофронтной детонации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по государственному контракту № 14.609.21.0002 (идентификатор контракта RFMEFI60914X0002) “Разработка технологий использования сжиженного природного газа (метан, пропан, бутан) в качестве топлива для ракетно-космической техники нового поколения и создание стендового демонстрационного образца ракетного двигателя” в рамках федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса РФ на 2014–2020 годы”, а также при частичной поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 15-08-000782) и Российским научным фондом (проект № 14-13-00082).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Verhelst S., Wallner T.* // Progress in Energy and Combust. Sci. 2009. № 35. P. 490.
2. *Zhanga Y., Wu J., Ishizuka S.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2009. № 34. P. 519.
3. *Cheng R.K., Littlejohn D., Strakey P.A., Sindell T.* // Proc. Combust. Inst. 2009. № 32(II). P. 3001.
4. *Frolov S.M., Medvedev S.N., Basevich V.Ya., Frolov F.S.* // Intern. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 4177.
5. *Фролов С.М., Медведев С.Н., Басевич В.Я., Фролов Ф.С.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 8. С. 43.
6. *Басевич В.Я., Медведев С.Н., Фролов Ф.С., Фролов С.М.* // Горение и взрыв. 2014. № 7. С. 14.
7. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Посвянский В.С., Фролов С.М.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 12. С. 40.
8. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Посвянский В.С., Фролов С.М.* // Там же. 2013. Т. 32. № 4. С. 87.
9. *Лидский Б.В., Нейгауз М.Г., Басевич В.Я., Фролов С.М.* // Там же. 2003. Т. 22. № 3. С. 51.
10. *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. М.: Наука, 1986.
11. *Borisov A.A., Skachkov G.I., Troshin K.Ya.* // Advanced Computation and Analysis of Combustion / Eds. Roy G.D., Frolov S.M., Givi P. Moscow: ENAS Publishers, P. 79.
12. *Трошин К.Я.* // Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 2008.