

УДК 533.6.07

СТРУКТУРА ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ В БЕДНЫХ СМЕСЯХ ВОДОРОДА С ВОЗДУХОМ

© 2023 г. А. М. Тереза^{1*}, Г. Л. Агафонов¹, Э. К. Андержанов¹, А. С. Бетев¹, С. П. Медведев¹, С. В. Хомик¹, Т. Т. Черепанова¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова, Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: tereza@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023;
после доработки 14.03.2023;
принята в печать 20.03.2023

Проведены численное моделирование структуры и расчеты скорости распространения ламинарного пламени, S_L , в бедной смеси водорода (12%) с воздухом при нормальных начальных условиях. Анализ профилей концентраций промежуточных продуктов показывает, что с ростом температуры происходит смена кинетического механизма, определяющего динамику тепловыделения. Таким образом, процесс тепловыделения в пламени состоит из двух этапов. В области максимального градиента температуры концентрации H_2O_2 и HO_2 достигают пиковых значений. Последующая убыль содержаний H_2O_2 и HO_2 сопровождается симбатным ростом концентраций H , O и OH . При изменении констант скоростей реакций, определяющих тепловыделение, изменяются скорость нарастания температуры и значение S_L . Последнее наиболее чувствительно к реакции молекулярного водорода с гидроксидом с образованием воды.

Ключевые слова: бедная водородно-воздушная смесь, ламинарное пламя, численное моделирование, химическая кинетика, детальный кинетический механизм.

DOI: 10.31857/S0207401X23080113, EDN: INJBMJ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение структуры и изменения скорости распространения ламинарного пламени, S_L , в водородно-воздушных смесях связано как с фундаментальными задачами теории горения, так и с применением водорода в различных технологиях [1–3]. Одной из актуальных проблем является безопасность производства, хранения и транспортировки водорода. Распространение волны горения водорода в воздухе приводит к разрушению конструкций и тяжелым последствиям, как было, в частности, при авариях на АЭС Чернобыля и Фукусимы [4, 5]. В этой связи особенно актуальным будет изучение горения бедных смесей водорода с воздухом [6–10]. Несмотря на обилие исследований в этой области, физико-химические процессы, определяющие структуру пламени и скорость его распространения, требуют дальнейшего анализа [11–14]. Его сложность обусловлена тем, что в ламинарном пламени перенос тепла и вещества посредством молекулярной теплопроводности и диффузии осуществляется при одновременном протекании разветвленных цепных химических реакций, в зоне которых локальные концентрации активных центров — по сути

величины, быстро изменяющиеся в пространстве и времени [2]. Поскольку скорость S_L , с которой плоский фронт пламени распространяется относительно горючей смеси, является фундаментальной характеристикой горения этой смеси при заданных параметрах (состав смеси, давление и температура), ее расчет — первоочередная задача численного моделирования [6, 12, 15–18]. Ее решению посвящено большинство экспериментальных и теоретических исследований ламинарных пламен, в то время как структура пламени и кинетика реакций в его различных зонах исследованы значительно меньше. Это объясняется сложностями измерений концентраций активных центров и использования надежных детальных кинетических механизмов (ДКМ) [12, 19]. Следует отметить, что изучение структуры и химической кинетики пламен не только представляет фундаментальный интерес, но и актуально в свете влияния на значение S_L ингибирующих и промотирующих добавок [3, 20–23].

Для выяснения роли отдельных элементарных реакций обычно применяется либо анализ чувствительности величины S_L к константам их скорости и самим скоростям реакций, либо метод

квазистационарных состояний [8, 11, 12, 24]. В работе [11] расчеты на основе ДКМ сравнивались с экспериментальными данными, полученными методом масс-спектрометрии для ламинарного пламени в гомогенных смесях $H_2/O_2/N_2$ различного состава. Авторам [11] удалось удовлетворительно описать профили исходных реагентов и ряда продуктов, а также оценить чувствительность величины S_L к изменениям параметров основных реакций. Наиболее подробно структура ламинарного пламени водородно-воздушных смесей проанализирована в обзоре [12]. В этой же работе дан анализ наиболее важных реакций, влияющих на величину S_L , при относительном содержании горючего в смеси (эквивалентном отношении), характеризуемом коэффициентом избытка топлива $\phi = 0.8$ и 4.0 . В обзоре [13] обращено внимание на сильную зависимость теплопроводности и диффузии в ламинарном пламени от кинетического механизма и температурной зависимости скоростей цепных реакций горения. По сравнению с водородно-воздушными смесями, близкими по составу стехиометрическим, для бедных смесей характерны более значительная роль диффузии водорода и меньший тепловой эффект [2]. Поэтому представляет интерес изучить влияние цепных реакций на структуру пламени, в первую очередь его температурный профиль вблизи нижнего предела воспламенения.

Цель настоящей работы – анализ влияния кинетики элементарных реакций на структуру пламени и величину S_L для бедной водородно-воздушной смеси при нормальных начальных условиях ($T_0 = 298$ К, $P_0 = 1$ атм).

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численное моделирование включало расчеты структуры и скорости ламинарного пламени, S_L , а также анализ их изменений при варьировании параметров кинетического механизма и осуществлялось с помощью модуля PREMIX программного обеспечения (Simulation Software) CHEMKIN-Pro, входящего в пакет программ ANSYS (Academic version) [25]. Использовалась модель свободного распространения пламени с количеством точек сетки не менее 1500 согласно рекомендациям из работы [26]. Расчеты S_L проводились с многокомпонентными коэффициентами переноса, включая термодиффузию. Значения транспортных коэффициентов взяты из работы [26]. Использовался ДКМ из работы [27], дающий для бедных смесей результаты, хорошо согласующиеся с расчетами S_L на основе современных кинетических моделей, представленных в литературе [28]. Термодинамические данные для расчетов были взяты из работы [29]. На-

чалное давление P_0 и температура T_0 соответствовали нормальным условиям. Концентрация водорода в его смеси с воздухом принималась равной 12%. Проведение расчетов S_L при меньших концентрациях водорода с помощью модуля CHEMKIN-Pro невозможно из-за особенностей модели, которая не учитывает искривление фронта пламени, характерное для ультрабедных смесей [9, 10, 14, 30].

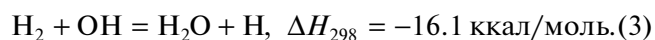
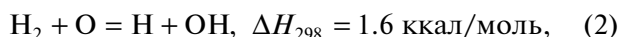
РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 1 представлены расчетные профили концентраций и температуры для смеси 12% водорода с воздухом при нормальных условиях. На начальном этапе роста температуры и расхода водорода наблюдается появление молекулы H_2O_2 и радикала HO_2 , концентрации которых достигают максимумов почти одновременно, причем их максимальные значения довольно близки. Убыль содержаний H_2O_2 и HO_2 сопровождается ростом концентраций H , O и OH , которые также симбатно достигают максимальных значений, различающихся между собой не более чем в четыре раза. Выход воды начинается раньше, чем концентрации H_2O_2 и HO_2 достигают заметных уровней в масштабах графика рис. 1, и практически совпадает с началом повышения температуры. Следует отметить качественное соответствие структуры пламени на рис. 1 результатам, представленным на рис. 16 из работы [12] для значения ϕ , соответствующего 25%-ному содержанию водорода в смеси с воздухом.

Проведенный анализ чувствительности температуры к десяти реакциям, определяющим тепловыделение, представлен на рис. 2. Обращает на себя внимание, что среди главных реакций, ответственных за тепловыделение в пламени, отсутствуют реакции с участием H_2O_2 . Следует отметить, что чувствительности к некоторым реакциям оказались очень близкими и поэтому на рис. 2 они представлены одинаковыми линиями. В соответствии с рис. 2 профиль температуры можно разделить на четыре зоны, различающиеся по влиянию кинетики на тепловыделение. Для зоны I характерно отсутствие заметного роста температуры. В этой зоне реакция зарождения [31]



не проявляет себя (см. рис. 2), и в то же время начинается снижение концентрации H_2 (см. рис. 1), обусловленное в основном реакциями с участием атома O и радикала OH :



Атом O и радикал OH образуются по реакции

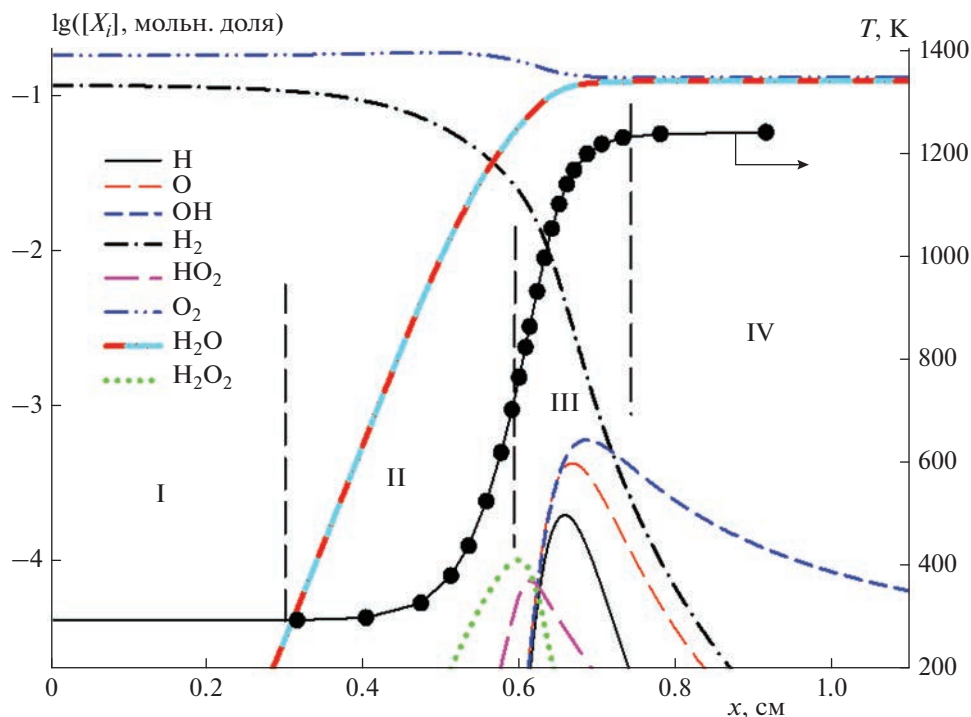
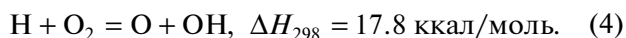
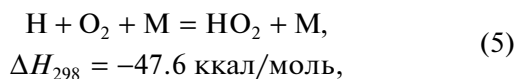


Рис. 1. Профили концентраций (X_i) и температуры в водородно-воздушном пламени, полученные в результате расчета при нормальных условиях для смеси 12% H_2 в воздухе.

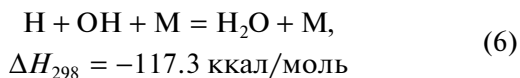


Единственным источником атомов H , участвующих в этой реакции, является их быстрая диффузия из зон II и III. Роль атома H особенно существенна, поскольку основное тепловыделение происходит в реакции

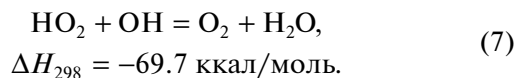


конкурирующей с реакцией (4) и обрывающей цепь.

В начале зоны II (рис. 2) за счет высокоэкзотермических реакций рекомбинации (5) и

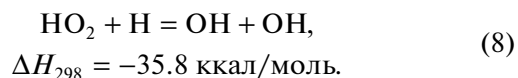


начинается выделение тепла, в которое вносит вклад и бимолекулярная реакция



Отсутствие в логарифмическом масштабе рис. 1 заметной концентрации атомов H в зоне II объясняется (наряду с быстрой диффузией в зону I) их расходом в реакциях (4) и (5) с находящимся в избытке молекулярным кислородом, а также в реакции рекомбинации (6). Тепловой эффект этих реакций способствует разветвлению цепи по эндотермической реакции (4) совместно с термо-

нейтральной реакцией (2). Рисунок 2 показывает, что разогрев смеси в зоне II замедляется посредством воспроизводства радикалов и атомов в реакциях (3) и



Из рис. 2 видно, что максимальное влияние на замедление роста температуры в зоне II оказывает экзотермическая реакция (3). Учитывая, что в результате ее протекания образуется вода, из этого наблюдения можно сделать вывод, что высокая теплоемкость воды оказывает значительное влияние на формирование структуры пламени и скорость горения рассматриваемой бедной водородно-воздушной смеси.

При достижении максимального влияния всех реакций на рост температуры в зоне II начинают появляться заметные в масштабах графика рис. 1 концентрации HO_2 и H_2O_2 . Их максимальные значения достигаются вблизи начала зоны III (рис. 1 и 2). Граница между зонами II и III соответствует максимальному градиенту температуры, или точке перегиба кривой зависимости $T(x)$, где x — координата вдоль нормали к фронту пламени (рис. 1). В этой граничной области начинается симбатный выход атомов O , H и радикала OH (рис. 1). Их концентрации достигают максимумов в той части зоны III, где максимально влия-

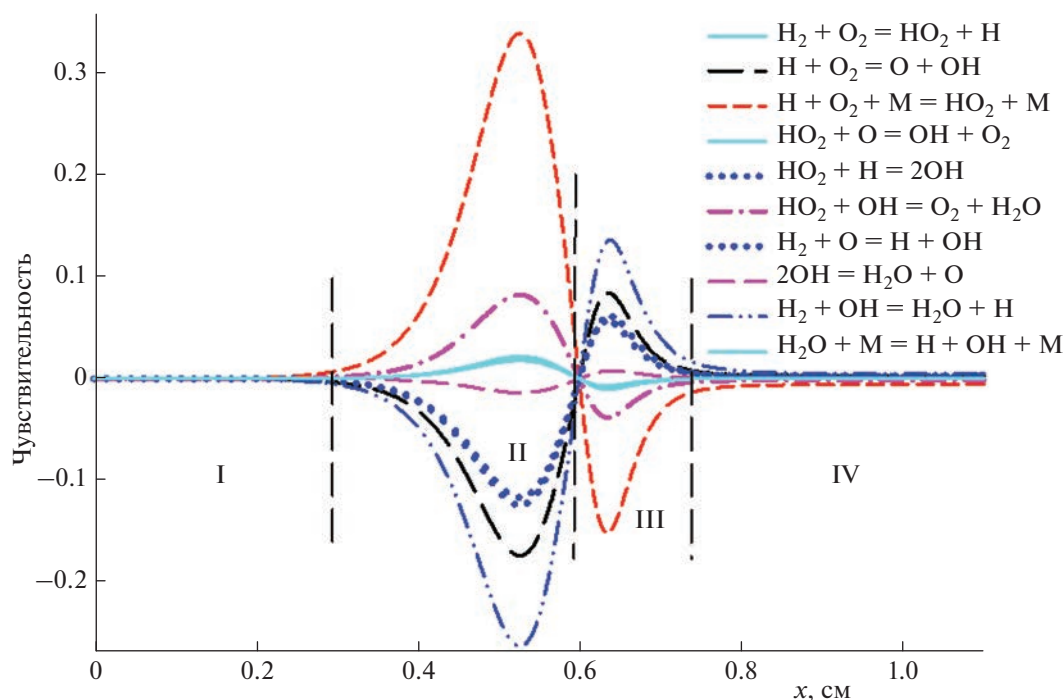


Рис. 2. Анализ чувствительности температуры к реакциям, определяющим тепловыделение в ламинарном пламени при 12%-ном содержании H_2 в воздухе при нормальных начальных условиях.

ние реакций, определяющих рост температуры. Зона II характерна тем, что в конце нее все ведущие реакции, определяющие тепловыделение, меняют знак своего влияния на суммарное тепловыделение. При этом сохраняется относительный вклад влияния каждой реакции. Иными словами, в окрестности границы между зонами II и III имеет место *инверсия* кинетического механизма, контролирующего тепловыделение.

Зона IV начинается с прекращения влияния химических реакций на тепловыделение и соответствует финальной стадии выгорания исходного H_2 . В этой зоне концентрации O_2 и H_2O становятся квазистационарными (рис. 1). Таким образом, тепловыделение сосредоточено в зонах II и III, причем зона II шире зоны III. Сравнение рис. 1 и рис. 16 из работы [12] показывает, что при более высоких значениях ϕ зона III шире, чем зона II. Следует отметить отсутствие чувствительности к экзотермической реакции рекомбинации

$H + H + M = H_2 + M$, $\Delta H_{298} = -101.2$ ккал/моль, на которую обращают внимание авторы работ [11, 12].

Характер влияния приведенных на рис. 2 реакций на форму профиля температуры в пламени был рассмотрен на примере экзотермической реакции (3) посредством изменения значения ее константы скорости k_3 в 3 раза (рис. 3). Видно, что изменение значения k_3 приводит к измене-

нию градиента температуры и, как следствие, влияет на толщину пламени. Заметим также, что для всех трех значений константы скорости реакции (3) рост температуры после точки перегиба ее профиля (зона III) несколько более быстрый, чем до нее (зона II). При этом во всех трех случаях

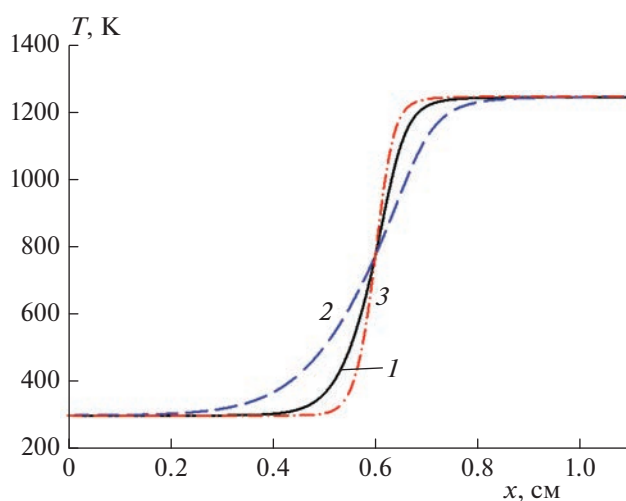


Рис. 3. Влияние значения константы скорости k_3 реакции (3) на профиль температуры в пламени при нормальных начальных условиях для смеси 12% водорода в воздухе: 1 – k_3 , 2 – $k_3/3$, 3 – $3k_3$.

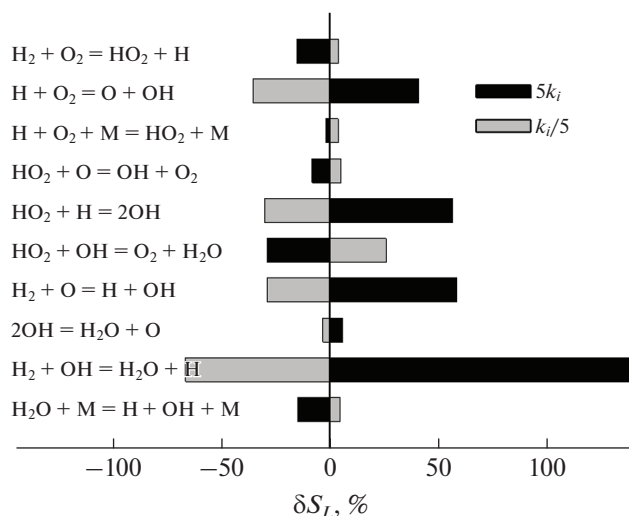


Рис. 4. Относительные изменения значения S_L , вызванные увеличением или уменьшением констант скорости (k_i) реакций, которые определяют распределение температуры по зоне пламени.

температура в области перегиба составляет около 780 К.

С изменением констант скорости реакций, представленных на рис. 2, изменяются и значения S_L . На рис. 4 представлено влияние констант скорости (k_i) для всех важнейших реакций на тепловыделение в зоне пламени согласно рис. 2. Обращает на себя внимание преобладающее влияние реакции (3). Влияние реакций (2), (4) и (8) также существенно, но слабее приблизительно в два раза.

В дальнейшем представляет интерес изучение взаимодействия химической кинетики, конвекции и теплопроводности в зависимости от значения ϕ при изменении начальных условий.

ВЫВОДЫ

В рамках численного моделирования ламинарного пламени для бедных смесей получены следующие результаты.

1. Область пламени состоит из четырех зон. В зоне I диффузия атомов H из последующих зон приводит к снижению концентрации H_2 , в то время как заметного повышения температуры и концентраций продуктов не наблюдается.

2. В начале зоны II наблюдается ускоряющийся рост температуры, сопровождающийся выходом воды и симбатным образованием H_2O_2 и HO_2 .

3. Переход к зоне III соответствует инверсии кинетического механизма, которая приводит к замедлению тепловыделения и снижению концентраций H_2O_2 и HO_2 . Одновременно наблюдается рост концентраций H, O, и OH. В середине

зоны III они достигают максимальных значений, а рост температуры замедляется и к концу зоны III выходит на стационарное значение. Координата границы между зонами II и III является точкой перегиба профиля температуры.

4. Зона IV характеризуется выходом на равновесие между реакциями рекомбинации и обратными к ним реакциями мономолекулярного распада при практически отсутствующем тепловыделении.

5. Изменение констант скорости реакций, определяющих тепловыделение, приводит к изменению толщины пламени и скорости роста температуры, не изменяя значение температуры, соответствующее ее максимальному градиенту. В то же время изменяется значение S_L .

6. Наибольший вклад в тепловыделение и изменение S_L вносит экзотермическая реакция водорода с гидроксидом с образованием воды.

7. Высокая теплоемкость воды может усиливать влияние теплопроводности на структуру ламинарного пламени.

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение госзадания (тема № 122040500073-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шетинков Е.С. Физика горения газов. М.: Наука, 1965.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
3. Заманский В.М., Борисов А.А. // Итоги науки и техники. Сер. "Кинетика и катализ". Т. 19. М.: ВИНТИ, 1989.
4. Abagyan A.A., Adamov E.O., Burlakov E.V. // Proc. IAEA Conf. (Intern.). IAEA-J4-TC972. Vienna, Austria: Springer, 1996. P. 46.
5. Saji G. // Nuclear Engineering and Design. 2016. V. 307 P. 64; <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2016.01.039>
6. Raman K.S. Laminar burning velocities of lean hydrogen-air mixtures. Graduate Aeronautical Laboratories. Report FM97-15. Pasadena, CA: California Institute of Technology, 1998.
7. Шебеко Ю.Н., Шебеко А.Ю. // Пожарная безопасность. 2014. № 2. С. 106.
8. Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н., Карнаух А.А., Павлов В.А. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 10. С. 1553.
9. Yakovenko I.S., Ivanov M.F., Kiverin A.D., Melnikova K.S. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 1894.
10. Volodin V.V., Golub V.V., Kiverin A.D. et al. // Combust. Sci. Tech. 2021. V. 193. Issue. 2. P. 225; <https://doi.org/10.1080/00102202.2020.1748606>
11. Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Рыбцкая И.В. и др. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 2. С. 170.

12. *Sanchez A.L., Williams F.A.* // *Progr. Energy Combust. Sci.* 2014. V. 41. P. 1.
13. *Азатян В.В.* // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 3. С. 291.
14. *Яковенко И.С., Медведков И.С., Киверин А.Д.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 3. С. 1.
15. *Hussaini M.Y., Kumar A., Voigt R.G.* Major research topics in combustion. N.Y.: Springer, 1992; <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2884-4>
16. *Bradley D., Lawes M., Liu K., Verhelst S., Woolley R.* // *Combust. and Flame.* 2007. V. 149. Issue. 1–2. P. 162.
17. *Kuznetsov M., Czerniak M., Grune J., Jordan, T.* // *Proc. Conf. (Intern.) of Hydrogen Safety.* Brussels, Belgium: Springer, 2013. P. 1; <http://www.ichs2013.com/images/papers/231.pdf>
18. *Gai G., Kudriakov S., Rogg B. et al.* // *Intern. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44 (31). P.17015; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.225>
19. *Alekseev V.* PhD. Theses. Lund, Sweden: Lunds Univ., 2015.
20. *Linteris G.T., Babushok V.* // *Proc. Combust. Inst.* 2009. V. 32. P. 2535.
21. *Герасимов И.Е., Князьков Д.А., Шмаков А.Г. и др.* // *Физика горения и взрыва.* 2011. Т. 47. № 1. С. 3.
22. *Азатян В.В., Сайкова Г.Р., Балаян Г.В., Пугачев Д.В.* // *ЖФХ.* 2015. Т. 89. № 3. С. 385.
23. *Коробейничев О.П., Шмаков А.Г., Шварцберг В.М. и др.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 5. С. 22.
24. *Большова Т.А., Коробейничев О.П.* // *Физика горения и взрыва.* 2006. Т. 42. № 5. С. 3.
25. CHEMKIN-Pro 15112. CK-TUT-10112-1112-UG-1. San Diego: Reaction Design, 2011.
26. *Keromnes A., Metcalfe W.K., Heufer K.A. et al.* // *Combust. and Flame.* 2013. V. 160. P. 995.
27. *Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М.* // *Хим. физика.* 2016. Т. 35. № 6. С. 35.
28. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 8. С. 66.
29. *Goos E., Burcat A., Ruscic B.* Rep. ANL 05/20, TAE 960. 2016; <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>
30. *Yakovenko I., Kiverin A., Melnikova K.* // *Fluids.* 2021. V. 6. P. 21.
31. *Семёнов Н.Н.* Цепные реакции. М.: Госхимтехиздат, 1934.