

УДК 536.461.536.462

О ПРИРОДЕ СИНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ПЛАМЕНАХ СМЕСЕЙ МЕТАНА И ФОРМАЛЬДЕГИДА С ВОЗДУХОМ

В. М. Шварцберг, В. А. Бунев

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

Работа посвящена изучению природы синергетического эффекта в пламенах смесей метана и формальдегида с воздухом. Горение смесей различных топлив представляет большой интерес как в плане решения практических задач, так и с точки зрения фундаментальной науки. Установлено, что добавка формальдегида к богатому пламени метан/воздух при постоянной концентрации метана сначала снижает его скорость распространения, а затем начинает увеличивать ее. Механизм синергизма в данном случае объясняется преимущественным и полным расходом формальдегида, благодаря его большей реакционной способности и его отрицательному влиянию на скорость расходования метана. В результате преимущественного сгорания одного из топлив в пламени существуют две пространственно разделенные зоны выделения тепла. Выделение тепла в первой зоне происходит в основном в реакции окисления формальдегида и формильного радикала, а во второй зоне — в основном в реакции рекомбинации метильных радикалов. Анализ чувствительности скорости пламени показал, что ключевыми реакциями, влияющими на скорость пламени, являются стадии образования радикалов (в основном гидроксила) или продуктов, которые приводят к их образованию. Реакции, вносящие основной вклад в выделение тепла, как правило, не оказывают влияния на скорость пламени. Установлено, что взаимодействие двух горючих CH_4 и CH_2O в смеси с воздухом приводит к заметному усилению явления сверхадиабатических температур.

Ключевые слова: метан, формальдегид, синергизм, пределы распространения пламени, численное моделирование, селективное окисление.

DOI 10.15372/FGV20200409

ВВЕДЕНИЕ

Исследование горения многотопливных горючих смесей весьма актуально, поскольку на практике используются в основном топлива, представляющие собой многокомпонентные смеси (природный газ, традиционные и альтернативные моторные топлива, синтез-газ и др.). Большинство исследований посвящено смесям углеводородов с водородом или биотопливами, задача которых состоит в том, чтобы улучшить характеристики горения и снизить содержание загрязняющих соединений в продуктах сгорания. Кроме практической важности таких исследований, они представляют интерес и с точки зрения фундаментальной науки, поскольку взаимное влияние топлив при их горении изучено недостаточно, а механизм взаимного влияния горючих на химию и кинетику окисления каждого компонента вызывает значительный интерес.

Анализ литературы показывает, что горе-

ние формальдегида изучено заметно меньше, чем горение метана, других углеводородов и оксигенатов. Наибольший интерес в плане химии горения представляют работы [1, 2], в которых экспериментально и численными методами изучалась структура пламен формальдегида. Исследованию высокотемпературного окисления формальдегида и скорости пламени его тримера 1,3,5-триоксана посвящена работа [3]. Детальный кинетический анализ закономерностей горения формальдегида в очень богатом пламени приведен в работе [4]. Смеси метана и формальдегида не представляют интереса с практической точки зрения, так как формальдегид легко полимеризуется, осаждаясь на стенках. Поскольку хранить формальдегид в газообразном виде практически невозможно, проведение экспериментов по его горению очень затруднено. Тем не менее уже давно известны работы [5, 6], в которых сообщалось об интересных закономерностях горения смеси с кислородом. Полученные авторами результаты расширяют существующие представления

о химии и механизме горения.

Для оценки пределов распространения пламени часто используют правило Ле Шателье [7]. Однако во многих случаях эти оценки далеки от реальности. Необходимым для выполнения правила является условие аддитивности свойств компонентов многотопливной горючей смеси. При соблюдении этого условия процессы окисления компонентов топлива не оказывают взаимного каталитического или ингибирующего влияния во фронте пламени. К этому надо добавить и отсутствие конкурентного или селективного окисления одного из компонентов топлива, а также отсутствие влияния различных диффузионных свойств компонентов.

Ярким примером пламени с предпочтительным окислением одного из топлив является пламя смеси пропана и диборана [8]. Диборан (B_2H_6) окисляется кислородом воздуха значительно быстрее пропана. На кривой зависимости нормальной скорости пламени от состава смеси наблюдается два максимума. И один из них соответствует смеси, в которой диборан находится в стехиометрическом соотношении с кислородом, если рассматривать пропан как разбавитель.

В работе [5] приведены результаты измерения богатого предела распространения пламени в смесях метана и формальдегида с воздухом. Характер отклонения от правила Ле Шателье позволил авторам предположить, что при малых концентрациях формальдегида он несколько промотирует горение, а при концентрациях выше $6 \div 7$ % по объему наблюдаемое существенное отклонение от правила Ле Шателье обусловлено преимущественным окислением формальдегида. Объемная доля формальдегида $6 \div 7$ % соответствуют бедному пределу распространения пламени в смесях формальдегид/воздух при нормальных условиях [6]. Можно также предполагать, что на зависимости нормальной скорости пламени от состава в смесях метана и формальдегида с воздухом возможны два максимума.

Исследование химии и механизма взаимного влияния горючих при горении многотопливных смесей проведено в работах [9, 10]. Авторы обнаружили замедляющее влияние водорода на расходование метана и такое же влияние метана на пропан, а также выявили реакции, ответственные за это влияние. Наибольший интерес с точки зрения темы настоящей работы

представляет исследование [11]. Авторы изучали распространение пламени в богатых ($\phi = 1.5$) смесях $CH_2O/H_2/O_2/Ar$. Установлено, что добавка водорода в пламя формальдегида ускоряет окисление CH_2O и сужает зону его расходования, смещая ее вверх по потоку. Авторы [11] показали также, что кинетически добавка водорода ускоряет образование таких активных частиц, как O , OH , HCO и HO_2 , но теплофизический эффект от разбавления смеси водородом, оказываемый на скорость образования этих соединений, доминирует над кинетическим эффектом. Важным достоинством работы [11] является разделение кинетического и теплофизического эффектов.

Цель настоящей работы заключается в изучении численными методами химии горения околопредельных богатых смесей метана и формальдегида с воздухом.

1. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Химическая структура пламени метан/формальдегид/воздух моделировалась с использованием механизма горения малых углеводородов C1–C4 ARAMCO 1.3 [12], состоящего из 1542 реакций с участием 150 соединений. Анализ чувствительности и расчет профилей скоростей тепловыделения и скоростей образования отдельных компонентов пламени проведены с помощью программы KINALC [13], представляющей собой постпроцессор выходных файлов программы PREMIX из программного пакета CHEMKIN II. Для применения программы KINALC [13] механизм должен состоять только из необратимых реакций. Поэтому исходный механизм [12] был предварительно трансформирован в схему из необратимых реакций с использованием программы MECHEM [14]. Следует иметь в виду, что, несмотря на использование в расчетах необратимых реакций, в статье приведены результирующие скорости обратимых реакций образования.

Применялось дифференцирование вверх по потоку при уточнении параметров GRAD и CURV до значений 0.1 и 0.2 соответственно (параметры программы PREMIX, управляющие числом точек и кривизной профилей решения). Эти значения GRAD и CURV обеспечивают достаточное уточнение координатной сетки, при которой рассчитанная скорость распространения пламени не зависит от числа точек решения. В процессе моделирования решалось

уравнение сохранения энергии при учете термической и многокомпонентной диффузии.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Причины возникновения двухзонной структуры пламени

На рис. 1 приведена рассчитанная методом численного моделирования зависимость скорости распространения метановоздушных пламен от концентрации добавки формальдегида. При добавлении формальдегида в горючую смесь молярная доля метана оставалась постоянной. Следовательно, коэффициент избытка горючего в смеси возрастает с ростом концентрации формальдегида. В табл. 1 приведены составы и коэффициенты избытка горючего исследованных смесей.

На рис. 1 также показаны зависимости максимальной и термодинамически равновесной температуры от концентрации CH_2O . Видно, что с увеличением концентрации формальдегида скорость вначале уменьшается и достигает минимума при объемной концентрации CH_2O 7 %, а затем возрастает. Следует отметить, что с ростом концентрации CH_2O возрастает и разница между максимальным значением температуры во фронте пламени и ее равновесным значением. Следовательно,

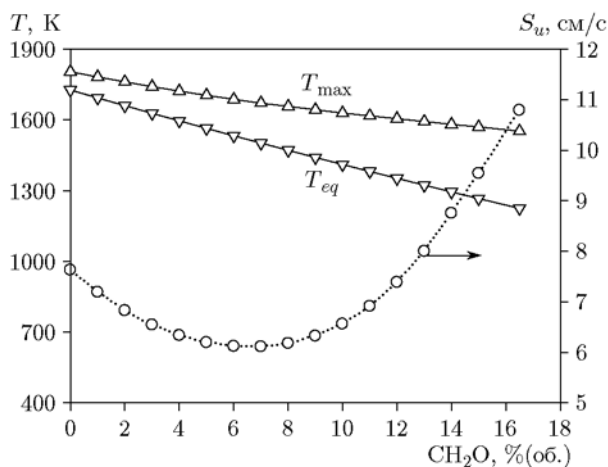


Рис. 1. Нормальная скорость и максимальная и равновесная температуры пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ (0.165 : 0.835) в зависимости от объемной концентрации добавки формальдегида; $T_0 = 423$ К, $p = 0.12$ МПа:

молярная доля метана постоянна во всех пламенах (см. табл. 1)

Таблица 1
Состав и коэффициент избытка горючего горючих смесей $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$

CH_4	CH_2O	O_2	N_2	ϕ
0.165	0	0.175	0.66	1.89
0.165	0.01	0.173	0.652	1.97
0.165	0.02	0.171	0.644	2.08
0.165	0.03	0.169	0.636	2.19
0.165	0.04	0.167	0.628	2.31
0.165	0.05	0.165	0.62	2.42
0.165	0.06	0.163	0.612	2.45
0.165	0.07	0.161	0.604	2.67
0.165	0.08	0.159	0.596	2.80
0.165	0.09	0.156	0.589	2.95
0.165	0.1	0.154	0.581	3.08
0.165	0.11	0.152	0.573	3.22
0.165	0.12	0.15	0.565	3.37
0.165	0.13	0.148	0.557	3.51
0.165	0.14	0.146	0.549	3.66
0.165	0.15	0.144	0.541	3.82
0.165	0.165	0.141	0.529	4.06

Примечание. В расчетах воздух представляет собой смесь кислорода и азота в соотношении 21 : 79.

добавка формальдегида приводит к увеличению уровня сверхadiaбатических температур в пламенах богатых смесей метана с воздухом, что неизбежно приводит к отклонению от правила Ле Шателье. Интересно отметить, что при горении смесей формальдегида с воздухом сверхadiaбатические температуры не возникают [4]. По-видимому, снижение нормальной скорости пламени добавкой формальдегида (0 ÷ 7 % (об.)) можно объяснить введением в богатое пламя метана дополнительного количества горючего, а увеличение нормальной скорости, возможно, объясняется лидирующей ролью окисления формальдегида в этих пламенах. Концентрационные пределы распространения пламени смесей формальдегида с воздухом, как известно [6], намного шире пределов для метановоздушных смесей. Поэтому пламя, содержащее более 7 % формальдегида, распространяется быстрее, чем околопредельное пламя метан/воздух (0.165/0.835), несмотря на по-

вышенный коэффициент избытка горючего.

Для понимания процессов, ответственных за наблюдаемое влияние добавки формальдегида на скорость и температуру метановоздушного пламени, нами были детально изучены химия и механизм горения двухтопливных смесей на примере пламени $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$ (0.165 : 0.165 : 0.67) при начальной температуре 423 К и давлении 0.12 МПа. Повышенная начальная температура и давление соответствуют условиям эксперимента в работе [5].

На рис. 2 показаны профили температуры и скорости тепловыделения (HRR) в пламенах $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$ (0.165 : 0.165 : 0.67) и $\text{CH}_4/\text{воздух}$ (0.165 : 0.835). Форма профиля температуры указывает на наличие двух зон тепловыделения в пламени метана и формальдегида, что подтверждается профилем суммарной (по всем реакциям) скорости выделения тепла. Зоны тепловыделения не так хоро-

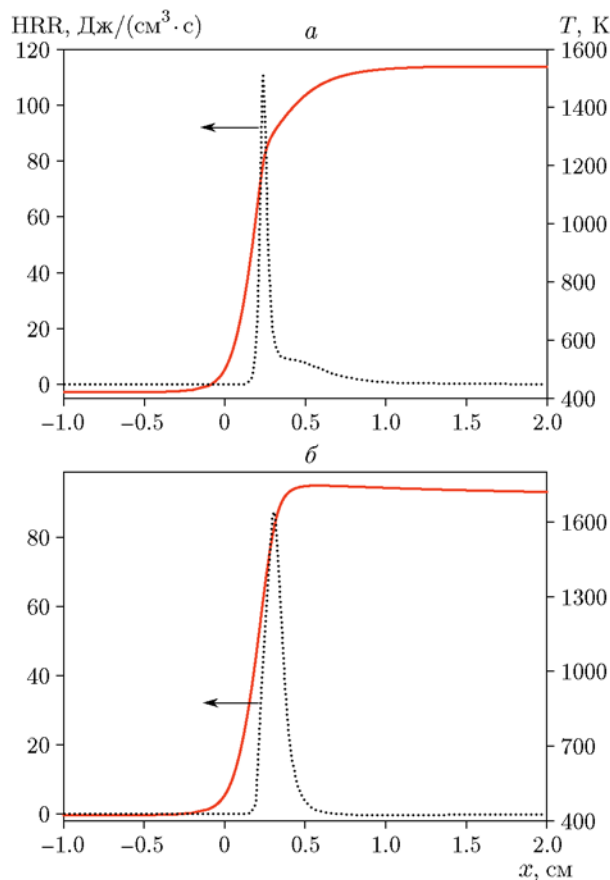


Рис. 2. Профили температуры и скорости тепловыделения в пламенах $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$ (0.165 : 0.165 : 0.67) (а) и $\text{CH}_4/\text{воздух}$ (0.165 : 0.835) (б); $T_0 = 423$ К, $p = 0.12$ МПа

шо пространственно разделены, как в богатом пламени диметилового эфира с воздухом при повышенной начальной температуре [15].

Следует заметить, что предварительно перемешанное пламя любого углеводорода также состоит из двух зон. Первая — это зона окисления горючего и образования воды, монооксида углерода и других продуктов, а во второй зоне происходит окисление CO в CO_2 . Тем не менее двухзонная химическая структура пламени не приводит к возникновению двух зон выделения тепла, как это видно на рис. 2, б на примере пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ (0.165 : 0.835).

В двухтопливном пламени (см. рис. 2, а) большая часть тепла выделяется в узкой (не более 0.4 см) зоне с максимальным температурным градиентом. Вторая зона гораздо шире первой, и в ней выделяется заметно меньше тепла. По-видимому, максимум градиента температуры связан с преимущественным окислением формальдегида в узкой зоне пламени. Логично предположить, что в данном случае скорость пламени определяется в основном реакциями окисления формальдегида.

Для проверки данного предположения мы сравнили ширину зон расходования метана и формальдегида, а также суммарные скорости их расходования. На рис. 3 показаны профили молярных долей CH_4 , CH_2O и O_2 . Видно, что зона расходования формальдегида составляет 0.3 см, а метана по крайней мере в пять раз шире. Кроме того, CH_2O расходует в пламени полностью, в то время как 30 % исходного метана остается неизрасходованным. При срав-

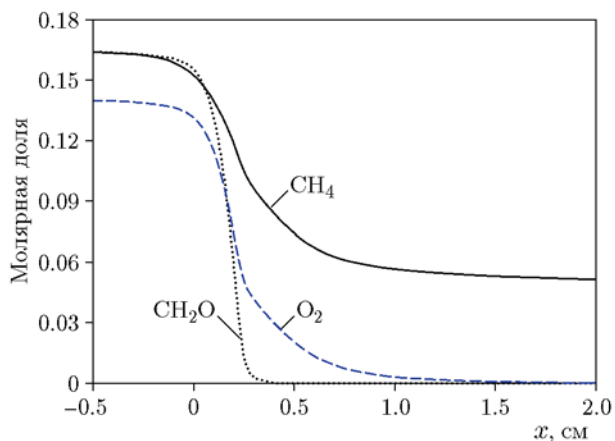


Рис. 3. Профили молярных концентраций метана, формальдегида и кислорода в пламени $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$ (0.165 : 0.165 : 0.67); $T_0 = 423$ К, $p = 0.12$ МПа

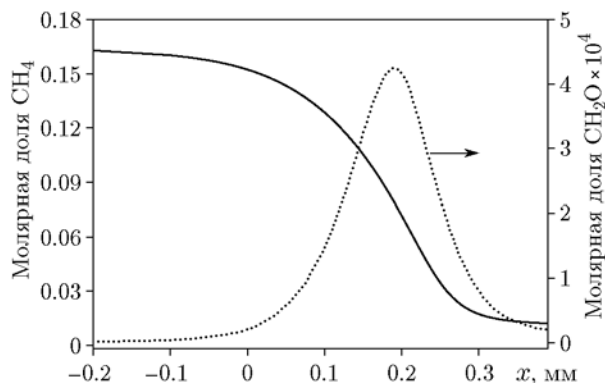


Рис. 4. Профили молярных концентраций метана и формальдегида в пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ (0.165 : 0.835); $T_0 = 423 \text{ K}$, $p = 0.12 \text{ МПа}$

нении зон расходования CH_4 и CH_2O необходимо иметь в виду, что формальдегид является промежуточным продуктом окисления метана. Поэтому профиль концентрации CH_2O , добавленного в исходную горючую смесь, перекрывается с профилем формальдегида, образующегося при горении метана. Однако, как видно на рис. 4, максимальная концентрация CH_2O в богатом ($\phi = 1.89$) пламени метана с воздухом в 400 раз ниже исходной концентрации метана. Более того, профиль молярной доли формальдегида смещен в область конечных продуктов сгорания относительно профиля метана. Кроме того, профиль концентрации CH_2O на рис. 3 достаточно гладкий, следовательно, влиянием формальдегида, образованного при окислении

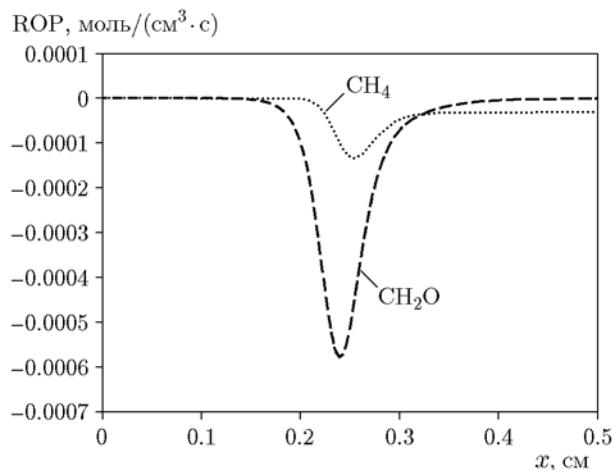


Рис. 5. Профили скорости образования метана и формальдегида в пламени $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$ (0.165 : 0.165 : 0.67); $T_0 = 423 \text{ K}$, $p = 0.12 \text{ МПа}$

метана, можно пренебречь.

На рис. 5 приведены профили суммарных скоростей образования (ROP) формальдегида и метана. Данные ясно показывают различие скоростей расходования обоих горючих. Хотя положения минимумов скоростей образования отличаются незначительно, метан, как видно на рис. 5, продолжает медленно расходоваться в зоне продуктов горения.

Следовательно, результаты численного

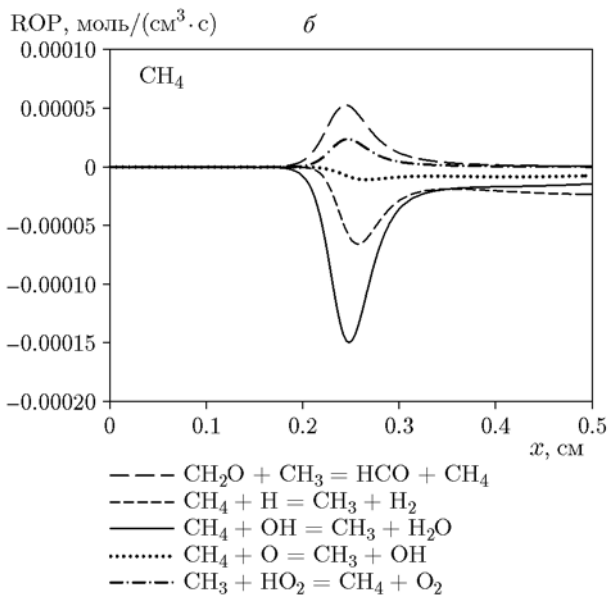
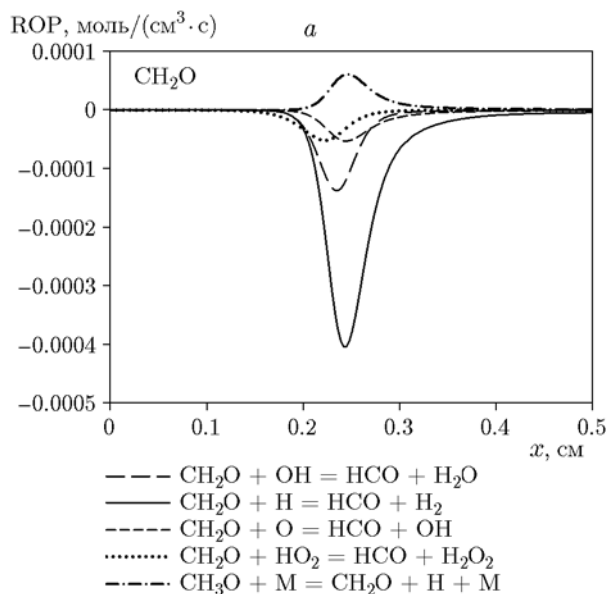


Рис. 6. Профили скорости образования формальдегида и метана в ключевых реакциях в пламени $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$ (0.165 : 0.165 : 0.67); $T_0 = 423 \text{ K}$, $p = 0.12 \text{ МПа}$

Таблица 2

Ключевые реакции расходования формальдегида и метана, константы скорости в виде $k = AT^n \exp(-E/RT)$ и их значения при температуре 1200 К

Реакции	A , моль, см ⁻³ , с ⁻¹	n	E , кал/моль	k ($T = 1200$ К)
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$	$5.74 \cdot 10^7$	1.9	2740.0	$1.29 \cdot 10^{13}$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$7.82 \cdot 10^7$	1.6	-1055.0	$1.03 \cdot 10^{13}$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	$6.26 \cdot 10^9$	1.1	2260.0	$5.92 \cdot 10^{12}$
$\text{CH}_4 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$6.14 \cdot 10^5$	2.5	9587.0	$5.53 \cdot 10^{11}$
$\text{CH}_4 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$5.83 \cdot 10^4$	2.6	2190.0	$2.36 \cdot 10^{12}$
$\text{CH}_4 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$1.02 \cdot 10^9$	1.5	8600.0	$1.16 \cdot 10^{12}$

Примечание. Одинаково выделены константы скоростей реакций с одними и теми же носителями цепи.

моделирования действительно подтверждают выводы авторов [5] о том, что отклонение от правила Ле Шателье для данных смесей связано с преимущественным окислением формальдегида. При дефиците кислорода в богатых пламенах он расходуется в первую очередь на окисление формальдегида.

Для понимания причин столь отличающихся друг от друга скоростей расходования метана и формальдегида необходимо сравнить пути и скорости расходования обоих топлив. На рис. 6 приведены ключевые реакции, вносящие основной вклад в расходование/образование формальдегида и метана. Формальдегид расходуется при его взаимодействии с атомами H и O, а также с радикалами OH и HO₂. Кроме этих стадий, CH₂O образуется в результате термического распада метоксильного радикала CH₃O. Наибольший вклад в расходование формальдегида вносит реакция его взаимодействия с атомом H, что, по-видимому, определяется его наибольшей концентрацией в пламени. В то же время главную роль в расходовании метана играет реакция его взаимодействия с гидроксильным, несмотря на его в четыре раза меньшую концентрацию по сравнению с атомом H. Следовательно, различие скоростей расходования определяется кинетическими параметрами этих реакций.

В табл. 2 приведены реакции взаимодействия формальдегида и метана с H, OH и O, аррениусовские параметры их констант скорости, а в последней графе — константы скорости при температуре 1200 К, которая примерно соответствует максимумам (по абсолютной величине) скорости расходования обоих горючих. Из сравнения величин в табл. 2 ясно, что

при данной температуре константы скорости взаимодействия формальдегида с атомом водорода в 23 раза выше аналогичной константы скорости для метана. Для реакций с OH и O превышение не столь существенно (4.36 и 5 раз соответственно). Следовательно, при прочих равных условиях формальдегид является более реакционноспособным компонентом по сравнению с метаном.

Однако разные скорости расходования CH₂O и CH₄ объясняются и другими факторами. Как видно на рис. 6, формальдегид реагирует с метильными радикалами, образуя метан и HCO. Кроме того, метан с заметной скоростью образуется в реакции CH₃ + HO₂ = CH₄ + O₂, что также снижает суммарную скорость расходования метана. Присутствие метана в пламени способствует образованию радикала CH₃O, который, распадаясь, образует формальдегид. Следовательно, оба горючие замедляют расходование друг друга, но большая скорость расходования формальдегида определяется кинетическими параметрами реакций его взаимодействия с радикалами.

Наличие в пламени двух зон расходования топлив и, следовательно, двух зон выделения тепла оказывает влияние на форму профилей концентрации некоторых компонентов пламени. Так, профили H, OH, O и CH₃ (рис. 7) имеют два максимума, что нехарактерно для пламени многокомпонентных топлив. Например, в ламинарном, предварительно перемешанном пламени H₂/CH₄/C₃H₈/O₂/Ar не наблюдается таких особенностей, несмотря на существенно отличающиеся зоны расходования горючих в этом пламени [9].

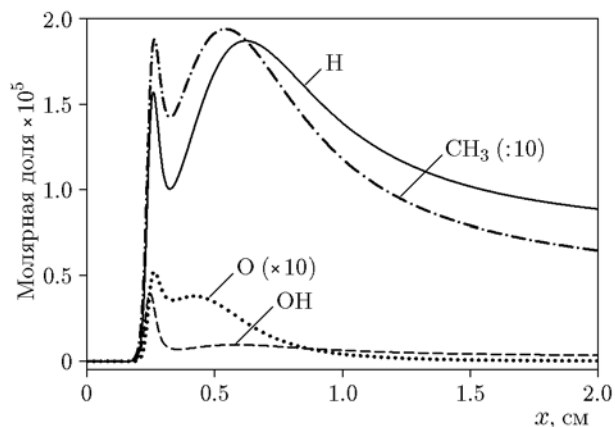
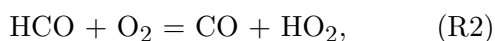


Рис. 7. Профили молярных концентраций атомов H, O и радикалов OH, CH₃ в пламени CH₄/CH₂O/воздух (0.165 : 0.165 : 0.67); T₀ = 423 K, p = 0.12 МПа

2.2. Реакции, определяющие скорость пламени

На рис. 8,а показаны коэффициенты чувствительности скорости пламени CH₄/CH₂O/воздух (0.165 : 0.165 : 0.67) к константам скорости ключевых реакций. На рисунке приведены только реакции, коэффициенты чувствительности которых по абсолютной величине ≥ 0.03. Скорость распространения пламени проявляет наибольшую положительную чувствительность к константам скорости следующих реакций:



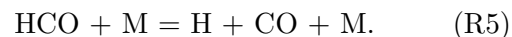
Реакция (R1), к которой скорость пламени наиболее чувствительна, играет лидирующую

роль в пламени, вероятно, благодаря образованию HCO и пероксида водорода, который является важным источником столь дефицитных в данном пламени гидроксильных радикалов. Формильный радикал выступает реагентом также в ключевой стадии (R2). Стадия его термического распада положительно влияет на скорость пламени, несмотря на свою эндотермичность:



Интересно отметить, что в данном пламени реализуются два пути разветвления. С одной стороны, это традиционная для оклостехиометрических пламен с высокой температурой реакция (R3), а с другой — стадия (R4). Реакция (R4) играет ключевую роль в богатых пламенах с низкой температурой, в которых скорость реакции (R3) пренебрежимо мала и не влияет на скорость распространения пламени [15, 16].

Основной реакцией, негативно влияющей на скорость пламени, является термическое разложение радикала HCO:



Вероятно, это обусловлено эндотермичностью реакции (R5), и даже образование атома H не изменяет этого. Как видно на рис. 8, ни одна из реакций образования атомов H не оказывает заметного влияния на скорость пламени, в то время как скорость пламени весьма чувствительна к реакциям образования радикалов OH и атомов кислорода. Это, по-видимому, объясняется сравнительно низкой концентрацией OH и особенно O (см. рис. 6).

Приведенные ниже реакции с участием метана (см. рис. 8) имеют небольшие отрицательные коэффициенты чувствительности:

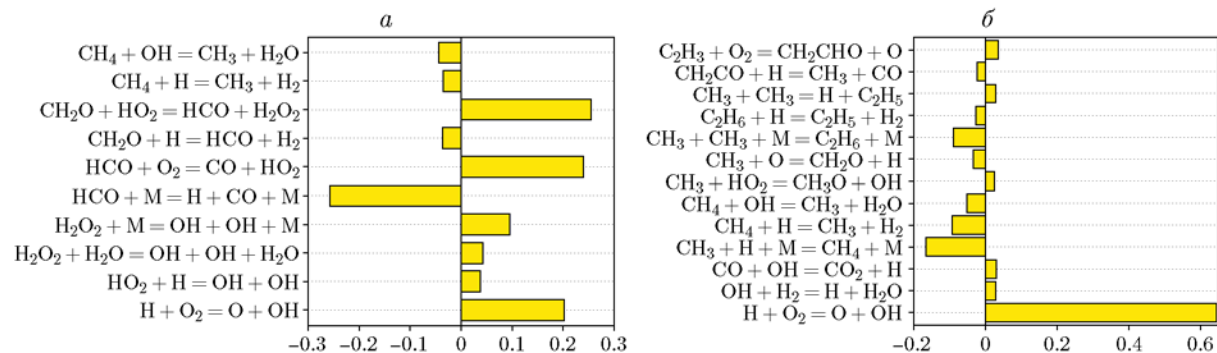
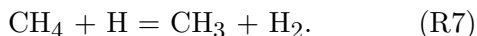
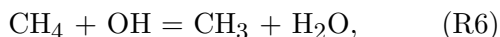


Рис. 8. Коэффициенты чувствительности скорости распространения пламен CH₄/CH₂O/воздух (0.165 : 0.165 : 0.67) (а) и CH₄/воздух (0.165 : 0.835) (б) к константам реакций; T₀ = 423 K, p = 0.12 МПа

Таблица 3

Ключевые реакции, влияющие на скорость пламени $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$ (0.165 : 0.165 : 0.67), и их константы скорости в виде $k = AT^n \exp(-E/RT)$

Номер	Реакция	A , см^3 , моль, с	n	E , кал/моль
R1	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1.88 \cdot 10^4$	2.7	11 520.0
R2	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	$7.58 \cdot 10^{12}$	0	410.0
R3	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	$1.04 \cdot 10^{14}$	0	15 286.0
R4	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	$2.00 \cdot 10^{12}$	0	48 749.0
R5	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$5.70 \cdot 10^{11}$	0.7	14 870.0
R6	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$5.83 \cdot 10^4$	2.6	2 190.0
R7	$\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$6.14 \cdot 10^5$	2.5	9 587.0
R8	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$7.82 \cdot 10^7$	1.6	-1 055.0



В реакции (R6) благодаря образованию воды выделяется много тепла, но гибель радикалов OH, по-видимому, доминирует над тепловыделением и приводит к отрицательному коэффициенту чувствительности скорости пламени к константе скорости данной реакции. О стадии (R7) трудно что-либо сказать без проведения дополнительного анализа и расчетов.

При изучении химии горения смесей метана и формальдегида с воздухом, как и горения других многотопливных смесей, возникает вопрос, окисление какого горючего в большей степени определяет скорость распространения пламени, или этот вопрос не имеет смысла.

Ситуация была прояснена путем сравнительного анализа чувствительности двухтопливного и богатого метановоздушного пламен (рис. 8). На рис. 8,б приведены реакции с коэффициентами $k > 0.025$ по абсолютной величине. Очевидно, что скорость пламени $\text{CH}_4/\text{воздух}$ (0.165 : 0.835) практически нечувствительна к константам скорости реакций с участием формальдегида.

Анализ чувствительности свидетельствует о том, что окисление обоих горючих влияет на скорость пламени. Однако ключевая роль реакции (R1) позволяет сделать вывод, что в большей степени влияет окисление формальдегида, а не метана. Все реакции, упомянутые при анализе чувствительности, для удобства приведены в табл. 3.

2.3. Тепловыделение в пламени метана и формальдегида с воздухом

На рис. 9 показаны профили скоростей тепловыделения в реакциях, вносящих основной вклад в выделение тепла в пламени. Профили скоростей ключевых эндотермических реакций показаны отдельно на рис. 9,б. Как видно на рис. 9,а, в узкой зоне пламени тепло выделяется в значительной степени в реакции



и в реакции (R2). Их профили налагаются друг на друга и поэтому трудноразличимы на рис. 9. Несколько меньший вклад в выделение тепла вносят реакция рекомбинации радикалов HO_2 , протекающая с образованием пероксида водорода и молекулярного кислорода: $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, и реакция продолжения цепи: $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Интересно, что превращение CO в CO_2 , которое традиционно дает значительный вклад в тепловыделение в пламенах, в данном пламени почти не влияет на тепловыделение, что безусловно связано с малой концентрацией гидроксидов в пламени.

Основной вклад в выделение тепла во второй (более широкой) зоне вносит, как ни странно, реакция рекомбинации метильных радикалов $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$, а не реакции окисления метана, как можно было предположить исходя из данных на рис. 2–4.

Сопоставляя ключевые реакции, оказывающие влияние на скорость пламени, и реакции, вносящие основной вклад в выделение тепла в

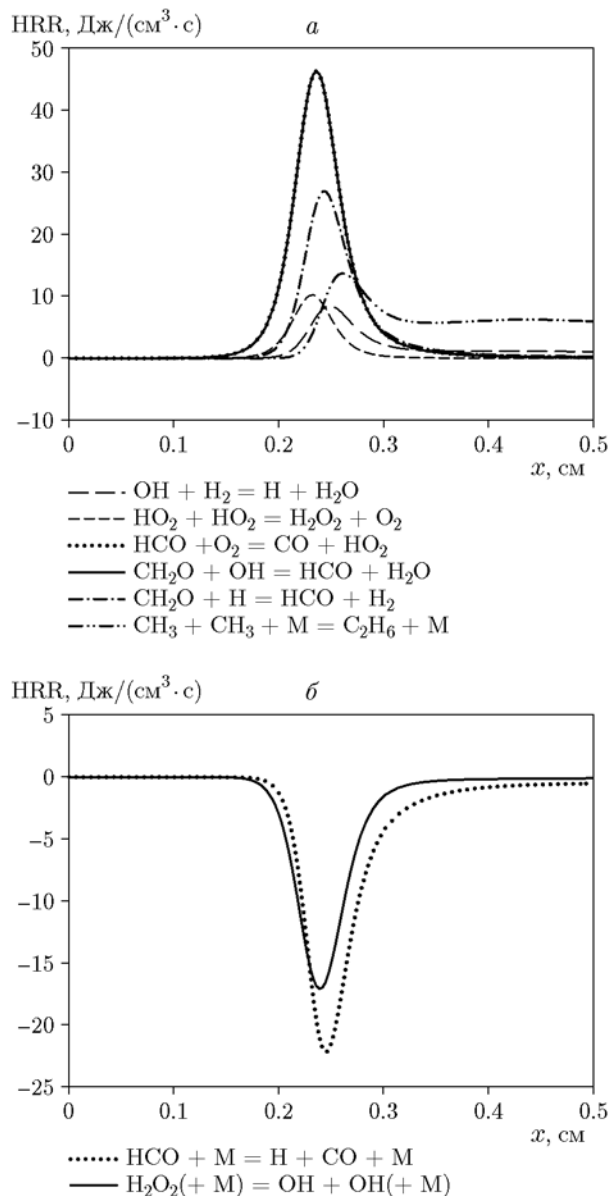


Рис. 9. Профили скорости тепловыделения (HRR) пламени $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$ (0.165 : 0.165 : 0.67) в экзотермических (*a*) и эндотермических (*б*) реакциях; $T_0 = 423 \text{ K}$, $p = 0.12 \text{ МПа}$

пламени, можно прийти к следующим заключениям. Реакция (R1) с максимальным коэффициентом чувствительности не вносит заметного вклада в выделение тепла. Следовательно, природа ее влияния на скорость связана с образованием пероксида водорода, который является ее продуктом и одним из важнейших источников образования радикалов OH в данном пламени. С другой стороны, стадия (R2), имеющая второй по величине положительный коэффи-

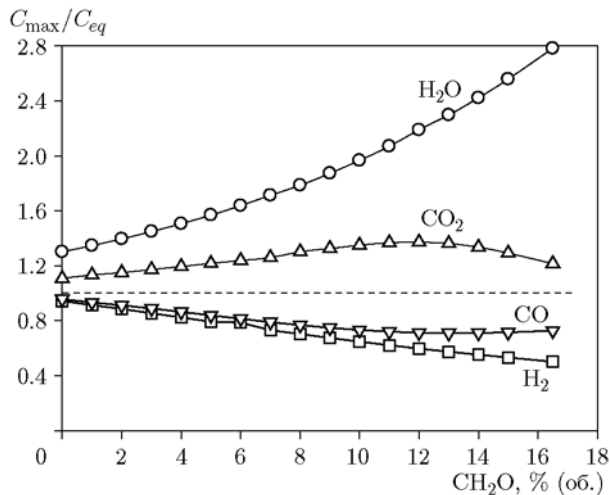


Рис. 10. Соотношение максимальных и термодинамически равновесных концентраций H_2 , H_2O , CO и CO_2 в пламенах метан/воздух в зависимости от объемной концентрации добавки формальдегида (молярная доля метана во всех пламенах одинакова); $T_0 = 423 \text{ K}$, $p = 0.12 \text{ МПа}$:

горизонтальная штриховая линия соответствует равновесному значению

циент чувствительности, вносит значительный вклад в суммарную скорость тепловыделения. Однако трудно понять, что определяет столь высокую чувствительность скорости пламени к этой реакции — высокая скорость тепловыделения или образование радикала HO_2 , который является реагентом стадии (R1) и других важных реакций. Большой по абсолютной величине отрицательный коэффициент чувствительности реакции (R5), по-видимому, можно объяснить эндотермичностью данной стадии. Как уже отмечалось выше, скорость пламени имеет положительную чувствительность к константе скорости реакции (R4), несмотря на значительную скорость поглощения тепла в этой реакции. Таким образом, скорость распространения пламени в основном определяют реакции, в которых образуются радикалы или продукты, приводящие к их образованию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Снижение скорости пламени метан/воздух при введении в него добавки формальдегида (до 7 % по объему) можно объяснить введением в богатое пламя метана дополнительного количества горючего, т. е. увеличением коэффициента избытка горючего (концентрация метана

в горючей смеси с добавлением формальдегида остается постоянной). Рост скорости пламени с дальнейшим увеличением добавки CH_2O связан с изменением химии и механизма горения в пламенах. Как показали результаты моделирования и анализа, в пламени $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$ (0.165 : 0.165 : 0.67) окисление формальдегида, как более реакционноспособного горючего, играет лидирующую роль. Формальдегид в отличие от метана расходуется полностью в пламени, и зона его расходования с максимальным температурным градиентом определяет скорость пламени. Анализ чувствительности также подтверждает, что реакции с участием формальдегида и продуктов его окисления влияют на скорость пламени.

Более высокая скорость расходования формальдегида определяется двумя факторами. С одной стороны, это более высокая реакционная способность, на что указывают значения констант скорости реакции взаимодействия CH_2O и CH_4 с основными носителями цепи (см. табл. 2). С другой стороны, взаимодействие формальдегида с метильным радикалом приводит к образованию метана, что замедляет суммарную скорость расходования CH_4 .

По данным [16] в богатых околопредельных пламенах метана с воздухом при нормальных условиях наблюдается явление сверхадiabатических температур (САТ) [17]: максимальная температура пламени превышает равновесное значение почти на 50 К ($\phi = 1.75$). По нашим данным [4] в пламенах $\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$ явление САТ не наблюдается. Тем не менее из полученных результатов ясно, что с ростом концентрации добавки формальдегида от 0 до 16.5 % величина САТ в пламенах $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$ достигает сотен градусов и монотонно возрастает с 77.5 до 327 К. Следовательно, добавка формальдегида независимо от влияния на скорость пламени усиливает эффект САТ. Благодаря САТ, падение максимальной температуры в пламенах с ростом концентрации формальдегида в горючей смеси (и, следовательно, коэффициента избытка горючего) также вносит определенный вклад в увеличение скорости распространения, оценить который достаточно трудно. Рост САТ, по-видимому, связан с быстрым превращением в пламени CH_2O .

По данным [17] в богатых пламенах кислород в основном расходуется на образование воды в «быстрых» реакциях в сверхравновесных

концентрациях. Из одного моля кислорода может образоваться два моля воды или один моль углекислого газа. Принимая во внимание, что энтальпии образования H_2O , CO и CO_2 составляют -57.85 , -26.42 и -94.06 ккал/моль соответственно, ясно, что при образовании двух молей воды выделяется больше тепла, чем при образовании двух молей CO или одного моля CO_2 . Как видно на рис. 10, в данных пламенах САТ возникает благодаря сверхравновесным концентрациям H_2O и CO_2 , а также образованию водорода и монооксида углерода в концентрациях ниже равновесных. Исходя из данных представлений, логично предположить, что введение формальдегида, который ускоряет процесс горения, увеличивает также скорость реакций, ответственных за возникновение САТ.

Основной вклад в выделение тепла в узкой зоне пламени с максимальным градиентом температуры вносят реакции взаимодействия CH_2O с радикалами H и OH , а также реакция окисления формильного радикала кислородом (O_2). Выделение тепла во второй (более широкой) зоне пламени происходит в основном в реакции рекомбинации метильных радикалов, которые образуются преимущественно при расходе метана.

Скорость распространения пламени в основном определяют реакции, в которых образуются носители цепи (главным образом OH) или продукты, приводящие к их образованию. При этом стадии, вносящие заметный вклад в выделение тепла, имеют невысокие значения коэффициента чувствительности.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Vandooren J., Oldenhove de Guertechin L., Van Tiggelen P. J.** Kinetics in a lean formaldehyde flame // *Combust. Flame.* — 1986. — V. 64, N 2. — P. 127–139.
2. **Dias V., Duynslaegher C., Contino F., Vandooren J., Jeanmart H.** Experimental and modeling study of formaldehyde combustion in flames // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N 5. — P. 1814–1820.
3. **Santner J., Haas F. M., Dryer F. L., Ju Y.** High temperature oxidation of formaldehyde and formyl radical: A study of 1,3,5-trioxane laminar burning velocities // *Proc. Combust. Inst.* — 2015. — V. 35, N 1. — P. 687–694.
4. **Шварцберг В. М., Бунев В. А., Бабкин В. С.** Численное исследование химии горения богатых смесей формальдегида с воздухом //

- Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 6. — С. 3–11.
5. **Бунев В. А., Бабкин В. С.** Об отклонениях от правила Ле-Шателье для пределов распространения пламени // Физика горения и взрыва. — 1973. — Т. 9, № 4. — С. 605–607.
 6. **Бунев В. А., Тюльпанов Р. С.** О концентрационных пределах воспламенения метанольных и формальдегидных смесей // Физика горения и взрыва. — 1966. — Т. 2, № 4. — С. 136–139.
 7. **Le Chatelier H.** Estimation of firedamp by flammability limits // J. Annu. Mines. — 1891. — V. 19, N 8. — P. 388–395.
 8. **Berl W. G., Dembrow D.** Twin flames // Nature. — 1952. — V. 170. — P. 367.
 9. **Князьков Д. А., Шварцберг В. М., Дмитриев А. М., Осипова К. Н., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., Бурлука А.** Изучение химии горения тройных топливных смесей водорода и углеводородов C1–C4 при атмосферном давлении // Физика горения и взрыва. — 2017. — Т. 53, № 5. — С. 3–12.
 10. **Knyazkov D. A., Dmitriev A. M., Shvartsberg V. M., Osipova K. N., Shmakov A. G., Korobeinichev O. P.** A Study of the chemical structure of laminar premixed H₂/CH₄/C₃H₈/O₂/Ar flames at 1–5 atm // Energy Fuels. — 2017. — V. 31, N 10. — P. 11377–11390.
 11. **Luo M., Liu D.** On the effects of hydrogen addition in premixed formaldehyde flames // Int. J. Hydrogen Energy. — 2017. — V. 42, N 6. — P. 3824–3832.
 12. **Metcalfe W. K., Burke S. M., Ahmed S. S., Curran H. J.** A hierarchical and comparative kinetic modeling study of C1–C2 hydrocarbon and oxygenated fuels // Int. J. Chem. Kinet. — 2013. — V. 45, N 10. — P. 638–675.
 13. **Turanyi T., Zsely I. G., Frouzakis C.** KINALC: A CHEMKIN Based Program for Kinetic Analysis, 2007. — <http://respecth.chem.elte.hu/respecth/>.
 14. **Turanyi T.** Mechmod version 1.4: Program for the transformation of kinetic mechanisms, 2002. — <http://respecth.chem.elte.hu/respecth/>.
 15. **Shvartsberg V. M., Bunev V. A., Bolshova T. A., Babkin V. S.** Role of hydroxyls production and heat release in the two-zone fuel-rich adiabatic dimethyl ether/air flames at atmospheric pressure // Combust. Theory Model. — 2017. — V. 21, N 6. — P. 1176–1188.
 16. **Liu F., Gülder Ö. L.** Effects of H₂ and H preferential diffusion and unity Lewis number on superadiabatic flame temperatures in rich premixed methane flames // Combust. Flame. — 2005. — V. 143, N 3. — P. 264–281.
 17. **Заматицкий В. В., Намятов И. Г., Бунев В. А., Бабкин В. С.** О природе сверхadiaбатических температур в богатых углеводородных пламенах // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 38–41.

Поступила в редакцию 07.08.2019.

После доработки 30.09.2019.

Принята к публикации 06.11.2019.