

Топливо и энергетика

УДК 665.612:662.611.001.24

Химическое влияние добавки CO₂ на скорость горения метана по теории Зельдовича

Гуревич Н.А.

Институт газа НАН Украины, Киев

Химическое влияние добавки CO₂ на скорость горения метана в смеси с воздухом достигает 60 %. Природа эффекта была раскрыта на основе кинетического механизма GRI-Mech 3.0. С помощью теории Зельдовича можно найти химический эффект без использования компьютерного кода GRI-Mech 3.0. Для этого следует сравнить действие не только равных по объему добавок N₂ и CO₂, но и тех же добавок в смесях с одинаковой температурой горения (эквивалентные добавки). Найденная по теории Зельдовича скорость горения метана с эквивалентной по температуре горения добавкой азота совпадает со скоростью горения метана с добавкой инертного CO₂ в кинетическом механизме GRI-Mech 3.0. Предложен аналитический метод для подбора эквивалентных добавок N₂ и CO₂.

Ключевые слова: горение метана, химический эффект добавки CO₂, теория Зельдовича.

Хімічний ефект додавання CO₂ на швидкість горіння метану в суміші з повітрям досягає 60 %. Природа ефекту була розкрита завдяки кінетичному механізму GRI-Mech 3.0. За допомогою теорії Зельдовича можна знайти хімічний ефект без використання комп'ютерного коду GRI-Mech 3.0. Для цього треба порівняти дію не лише рівних за об'ємами домішок N₂ та CO₂, але і цих самих домішок у сумішах з однаковою температурою горіння (еквівалентні домішки). Знайдена за теорією Зельдовича швидкість горіння метану з еквівалентною за температурою горіння домішкою азоту дорівнює швидкості горіння метану з домішкою інертного CO₂ у кінетичному механізмі GRI-Mech 3.0. Запропоновано аналітичний метод для підбору еквівалентних домішок N₂ та CO₂.

Ключові слова: горіння метану, хімічний ефект домішки CO₂, теорія Зельдовича.

В [1] опубликованы убедительные данные о том, что уменьшение скорости распространения пламени при добавке CO₂ к смесям метана с воздухом имеет существенную химическую составляющую (до 60 %). Таким образом, среди используемых для балласта компонентов таких, как N₂ и инертные газы (например, Ar или He), действие которых имеет чисто тепловую природу и связано со снижением температуры горения, диоксид углерода занимает особое место.

Это ведет к важным последствиям, поскольку CO₂ входит в состав биогаза (CO₂ = 35–40 %), свалочного газа (CO₂ = 40–50 %), а также используется для подавления выхода оксида азота при рециркуляции продуктов сгорания.

Применительно к метану термин «Chemical Effect of CO₂ on Burning Velocity» ранее появился в короткой заметке канадских ученых [2] как компьютерный эффект, выявленный с помощью программного продукта GRI-Mech 3.0,

разработанного в GRI (The Gas Research Institute) для моделирования кинетики горения и изучения пламени в газах. Авторы этой работы рассчитали скорость распространения пламени в смесях метана с воздухом при замене 30 % N_2 воздуха равным объемом CO_2 . Затем сравнили две версии расчета, в одной из которых (условной) константы скорости всех реакций с участием CO_2 искусственно обнулили (за исключением тройных столкновений с участием $M \equiv CO_2$), а в другой версии (базисной) константы скорости сохранили. Оказалось, что в случае условно инертного CO_2 снижение скорости распространения пламени всегда меньше, чем в базисной версии, отражающей реальную ситуацию химически активного CO_2 . Так, при стехиометрическом соотношении реагентов скорость распространения пламени в базисной версии снизилась с 39 до 17 см/с, а по условной версии только до 25 см/с. При этом учитывался возможный побочный эффект, связанный с усилением теплоотдачи излучением от пламени при росте содержания CO_2 . В результате установлена чисто химическая природа эффекта, обусловленная, по мнению авторов, перехватом молекулой CO_2 части атомов водорода $H + CO_2 > CO + OH$, предназначенных для разветвления цепи в реакции $H + O_2 > OH + O$. Последняя реакция имеет ключевое значение, обеспечивая лавинообразный рост до пиковых значений концентраций ведущих активных частиц H , OH и O , что собственно и составляет сущность процесса горения водорода и углеводородов.

Для экспериментальной проверки предсказанного GRI-Mech 3.0 химического действия CO_2 на скорость горения в работе [1] исследовано влияние добавок N_2 , CO_2 , H_2O , Ar и He на распространение сферического пламени предварительно перемешанной стехиометрической сме-

си метана с воздухом в сосуде объемом 24,3 л при атмосферном давлении. Благодаря предварительному подогреву смеси на 120 °С в число тестируемых добавок включен водяной пар H_2O , который может быть и балластом (пламя метана), и катализатором (пламя сухого оксида углерода) горения. Погрешность определения нормальной скорости распространения пламени не превышала 5 %. Результаты измерений приведены в табл.1, где сравниваются равные по объему добавки различных веществ по способности балластирующего действия на горение метана. Эти данные еще раз подтверждают давно установленный [3] порядок активности разбавителей в виде ряда $CO_2 > H_2O > N_2 > Ar > He$, теоретически объясненный в монографии [5] на основе тепловой теории горения. Например, для добавки $\beta = 10$ % имеем следующий ряд для теоретических температур горения T_b : 2078 К (CO_2) < 2118 К (H_2O) < 2162 К (N_2) < 2201 К (Ar) и 2201 К (He). Как видно, для Ar и He температура адиабатического пламени одинакова (2201 К), но скорость горения в случае добавки гелия выше, чем для аргона, за счет значительно более высокой теплопроводности гелия.

Что касается добавок CO_2 , то данные табл.1 предстают в новом свете при сравнении расчетных скоростей горения реального и инертного CO_2 (табл.2), что стало возможным с использованием специально модифицированного для этой цели кинетического механизма GRI-Mech 3.0.

С добавкой инертного CO_2 метан имеет более высокую скорость горения и поэтому всюду $u_n(GRI-CO_2) > S^0_L(CO_2)$. Расчетные значения нормальной скорости распространения пламени $u_n(CO_2)$ и $u_n(N_2)$ хорошо согласуются с экспериментальными данными для сферического пламени, что свидетельствует о корректности

Таблица 1. Влияние балластирующих добавок на измеренную скорость распространения сферического пламени S^0_L (см/с) [1] стехиометрической смеси метана с воздухом ($T_u = 393$ К)

Добавка	Содержание добавки в горючей смеси β , % (об.)							V_{max}^*
	5	10	15	20	25	30	β_{max}	
CO_2	39	26	20	14	–	–	24	0,77
H_2O	46	38	29	21	15	–	29	0,81
N_2	48	43	34	30	23	18	38	0,87
Ar	52	45	41	35	30	25	51	0,92
He	54	49	44	41	36	32	40	0,88

Примечание. Значения S^0_L округлены до целых чисел, так как они взяты из графиков с ценой деления 5 см/с. При $\beta = 0$ для всех добавок $S^0_L = 55,6$ см/с. Применительно к сферическому пламени символ S^0_L означает внесение поправки к измеренному скоростной фотосъемкой значению S_b на соотношение плотностей ($S_u = S_b \rho_b / \rho_u$) и на кривизну пламени [6] (метод начального участка, когда радиус пламени остается достаточно малым по сравнению с размером сосуда и процесс горения еще можно считать изобарическим). * Объемная доля добавки в смеси с метаном. Индекс max соответствует нижнему концентрационному пределу горения [4].

Таблица 2. Расчетные значения u_n (см/с) [1] стехиометрической смеси метана с воздухом при добавке инертного (по механизму GRI) и реального CO_2

Версии	Содержание добавки в горючей смеси β , % (об.)			
	5	10	15	20
u_n (GRI- CO_2) ([1], Fig.3)	44	33	25	17
u_n (CO_2) ([1], Fig.3)	40 (39)	27 (26)	18 (20)	12 (14)
u_n (N_2) ([1], Fig.2)	49 (48)	42 (43)	35 (34)	29 (30)

Примечание. В скобках даны измеренные значения S^0_L для сферического пламени (см. табл.1).

кинетического механизма GRI-Mech 3.0 и выборе достаточно мелкого шага расчетной сетки (около 2000 ячеек на 0,01 кривизны фронта пламени). Таким образом, есть все основания считать расчетное значение u_n (GRI- CO_2) контрольным тестом на наличие химического действия CO_2 . Если u_n (GRI- CO_2) > S^0_L (CO_2), то химический эффект есть. Авторы работы [1] предложили определять химическую составляющую эффекта уменьшения скорости распространения пламени при добавке CO_2 , взяв в качестве репера (точки отсчета) экспериментальное значение S^0_L (N_2):

$$1 - [S^0_L(N_2) - u_n(GRI-CO_2)] / [S^0_L(N_2) - S^0_L(CO_2)]. \quad (1)$$

Измеренные скорости горения $S^0_L(N_2)$ и $S^0_L(CO_2)$ берутся для одинаковых по объему ($\beta_{N_2} = \beta_{CO_2}$) добавок N_2 и CO_2 .

Обратимся к непосредственной цели данной статьи и покажем, как с помощью теории Зельдовича можно найти химическую составляющую без использования GRI-Mech 3.0. В тепловой теории горения важнейшим параметром распространения пламени (в приближении узкой зоны химической реакции) служит теоретическая температура горения T_b .

Используем классическое решение [7, с. 219, формула (3.25)] для реакции второго порядка, так как в стехиометрической смеси нет избыточного компонента, концентрацией которого можно пренебречь:

$$\rho_u u_n^2 = [4\lambda_b / Q_{CH_4} (T_b - T_u)^2] (T_u / T_b)^2 (R T_b^2 / E)^3 k_0 \cdot \exp(-E / (RT_b)), \quad (2)$$

где низшая теплота сгорания метана $Q_{CH_4} = c (T_b - T_u) / a_0 = 50\,000$ кДж/кг от добавки не зависит.

Рассмотрим задачу нахождения скорости горения метана, взяв в качестве CO_2 эквивалент-

та добавку азота с той же температурой горения $T_b(N_2) = T_b(CO_2)$. Согласно тепловой теории горения, для смеси с известной скоростью горения $S^0_L(N_2)$ справедливо следующее соотношение нормальных скоростей распространения пламени:

$$u_n(Ze-CO_2) = S^0_L(N_2) \{ \lambda_b(CO_2) \rho_u(N_2) / [\lambda_b(N_2) \rho_u(CO_2)] \}^{0,5}. \quad (3)$$

Здесь все температурные сомножители типа $(T_u/T_b)^2$, $(R T_b^2/E)^3$ и $(T_b - T_u)^2$ сократились, так как сравниваются горючие смеси с одинаковыми начальной T_u и конечной T_b температурами для одного и того же вида топлива. Сокращена также константа скорости реакции $K(D) = k_0 \cdot \exp(-E/(RT_b))$, так как задана инертная добавка D (diluent), как в условной версии GRI-Mech 3.0. При умеренных давлениях исходные вещества и продукты сгорания можно рассматривать как идеальные газы, у которых плотность $\rho_u \sim M_u$ и, следовательно, можно заменить отношение плотностей отношением молекулярных масс. Молекулярная масса исходной горючей смеси ($D \equiv CO_2$ или N_2):

$$M_u = M_{CH_4} X_{CH_4} + M_D X_D + M_{Air} (1 - X_{CH_4} - X_D), \quad (4)$$

где объемная доля топлива (стехиометрическая смесь метана с воздухом) $X_{CH_4} = (1 - B) / [1 + 9,52(1 - B)]$ и доля добавки $X_D = B / [1 + 9,52(1 - B)]$ при молекулярной массе составляющих смеси $M_{CH_4} = 16,04$, $M_{CO_2} = 44,01$, $M_{N_2} = 28,01$, $M_{Air} = 28,96$.

Таким образом, соотношение (3) можно записать в более удобной форме:

$$u_n(Ze-CO_2) = \{ \lambda_b(CO_2) M_u(N_2) / [(\lambda_b(N_2) M_u(CO_2))] \}^{0,5} S^0_L(N_2) = m S^0_L(N_2), \quad (5)$$

где поправка m в большинстве задач близка к единице ($m = 0,9-1,1$). Учитывая, что точность измерения скорости распространения пламени имеет тот же порядок, что и отклонение поправки m от единицы, можно в первом приближении брать $u_n(CO_2) \approx S^0_L(N_2)$. Важно, чтобы добавка азота β_{N_2} выбиралась так, чтобы соблюдалось равенство теоретических температур горения $T_b(N_2) = T_b(CO_2)$. Результаты такого подхода приведены в табл.3. Видно, что теория Зельдовича дает результаты, идентичные кинетическому механизму GRI-Mech 3.0. Скорости горения $u_n(Ze-CO_2)$ и $u_n(GRI-CO_2)$ практически совпадают.

Для поиска эквивалентных по температуре горения добавок CO_2 и N_2 , определения теплопроводности продуктов сгорания λ_b , необходимой для вычисления поправки m , требуются многовариантные термодинамические расчеты. Для этого использовали универсальную Программу моделирования химических и фазовых равновесий при высоких температурах (ASTRA-4/pc) [8]. Поскольку в этой программе в качестве основного входного параметра задается энтальпия топлива ΔH_F , целесообразно формализовать эту задачу с помощью простых структурных формул. В частности, для метана с разными добавками принято: для диоксида углерода — $\text{C1H4}(1-B)\text{O2B}$; для азота — $\text{C}(1-B)\text{H4}(1-B)\text{N2B}$; для водяного пара — $\text{C}(1-B)\text{H}(4-2B)\text{OVB}$, а также для аргона или гелия — $\text{C}(1-B)\text{H4}(1-B)\text{Ar}(He)B$, где B — объемная доля добавки в топливе, которая может изменяться от 0 (все формулы переходят в CH_4) до 1 (получается формула соответствующей добавки). При этом массовая доля метана Y_{CH_4} в смеси с добавкой $D \equiv \text{CO}_2$ или N_2 :

$$Y_{\text{CH}_4} = [1 + M_D B / (1 - B) M_{\text{CH}_4}]^{-1}, \quad (6)$$

соответственно энтальпия топлива связана с энтальпиями образования чистых веществ: метана $\Delta H_{f \text{ CH}_4}$ и добавки $\Delta H_{f D}$ соотношением

$$\Delta H_F = Y_{\text{CH}_4} \Delta H_{f \text{ CH}_4} + (1 - Y_{\text{CH}_4}) \Delta H_{f D}. \quad (7)$$

Все энтальпии берутся в данном случае при $T_u = 393 \text{ K}$: $\Delta H_{f \text{ CH}_4} = -4424$, $\Delta H_{f \text{ CO}_2} = -8857$ и $\Delta H_{f \text{ H}_2\text{O}} = -13315 \text{ кДж/кг}$ ($\Delta H_{f \text{ N}_2} = 99$, $\Delta H_{f \text{ O}_2} = 88$, $\Delta H_{f \text{ Ar}} = 49$ и $\Delta H_{f \text{ He}} = 493 \text{ кДж/кг}$).

Задачу подбора эквивалентных добавок с одинаковой температурой горения T_b можно решить аналитически. Для любой добавки D существует линейная зависимость между T_b и отношением объемов $\delta = D/\text{CH}_4$. Так, для подогретой ($T_u = 393 \text{ K}$) стехиометрической смеси метана с воздухом

$$T_b(D) = 2271 \text{ K} - \Delta T_D \delta = 2271 \text{ K} - \Delta T_D B / (1 - B), \quad (8)$$

так как по определению $\delta = B / (1 - B)$. Для стехиометрической смеси метана с воздухом справедливы соотношения $\delta = 10,52 \beta / (100 - \beta)$, $B = \delta / (1 + \delta)$.

Предварительный термодинамический анализ показал, что зависящий от вида добавки D коэффициент пропорциональности ΔT_D имеет следующие значения: $\Delta T_{\text{CO}_2} = 165 \text{ K}$; $\Delta T_{\text{N}_2} = 93 \text{ K}$; $\Delta T_{\text{H}_2\text{O}} = 130 \text{ K}$; $\Delta T_{\text{Ar}} = \Delta T_{\text{He}} = 60 \text{ K}$. Линейная (относительно δ) зависимость (8) сохраняется в достаточно узких пределах: у CO_2 и N_2 в пределах 2271–2050 К, у H_2O — 2271–2100 К. В области более низких T_b коэффициент пропорциональности ΔT_D несколько уменьшается, однако эта тенденция практически одинакова у

Таблица 3. Сравнение теории Зельдовича и кинетического механизма GRI-Mech 3.0 применительно к расчету скорости горения метана с добавкой инертной CO_2

Показатель	Содержание заданной добавки в горючей смеси $\beta_{\text{CO}_2}^*$, % (об.)			
	5	10	15	20
V_{CO_2} , доля CO_2 в смеси с метаном	0,356	0,539	0,650	0,725
ΔH_F [$\text{C1H4}(1-B)\text{O2B}$], кДж/кг	-7095,6	-7803,5	-8129,8	-8318,6
$T_b(\text{CO}_2)$, К	2172,5	2075,2	1977,3	1877,0
$\lambda_b(\text{CO}_2)$, Вт/(м·К)	0,1445	0,1382	0,1321	0,1250
$M_u(\text{CO}_2)$	28,54	29,36	30,17	30,99
β_{N_2} , % (об.), эквивалентная	8,55	15,9	22,5	28,6
V_{N_2} , доля N_2 в смеси с метаном	0,496	0,665	0,753	0,808
ΔH_F [$\text{C}(1-B)\text{H4}(1-B)\text{N2B}$], кДж/кг	-1627,3	-990,5	-699,6	-529,9
$T_b(\text{N}_2)$, К	2172,5	2075,3	1977,1	1877,5
$\lambda_b(\text{N}_2)$, Вт/(м·К)	0,1433	0,1362	0,1295	0,1228
$M_u(\text{N}_2)$	27,76	27,78	27,79	27,81
Поправка m	0,990	0,980	0,970	0,956
Нормальная скорость распространения пламени, см/с:				
$S^0_L(\text{N}_2)^{**}$	44,4	34,9	26,2	18,3
$u_n(\text{Ze-CO}_2) = m S^0_L(\text{N}_2)$	44	34	25	17
$u_n(\text{GRI-CO}_2)$	44	33	25	17

*При $T_u = 393 \text{ K}$, $T_b(\beta = 0) = 2271 \text{ K}$. ** Использована аппроксимация [1] данных эксперимента: $S^0_L(\text{N}_2) = 55,6 - 1,305 \beta_{\text{N}_2}$, см/с.

всех рассматриваемых здесь добавок. Поэтому соотношение

$$\frac{\Delta T_{CO_2} V_{CO_2}}{\Delta T_{N_2} V_{N_2}} \cdot \frac{1 - V_{CO_2}}{1 - V_{N_2}} = \quad (9)$$

остаётся достаточно точным практически во всем диапазоне рабочих значений V_D . В результате получают следующее соотношение для аналитического определения эквивалентных добавок азота:

$$V_{N_2} = [1 + (1 - V_{CO_2}) \frac{\Delta T_{N_2}}{\Delta T_{CO_2} V_{CO_2}}]^{-1} \quad (10)$$

Результаты проверки аналитического решения задачи подбора добавок с одинаковой температурой горения приведены в табл.4.

Чтобы показать способность именно CO_2 химически влиять на скорость горения, в табл.5 сравниваются добавки CO_2 , N_2 , H_2O , Ar и He при одинаковой температуре горения T_b .

Совпадение скоростей горения инертных добавок N_2 , H_2O и Ar очевидно. Только CO_2 выделяется существенно меньшей скоростью горения. Действие добавки гелия тоже чисто тепловое, но есть отклонение, вызванное влиянием конвективного всплытия очага пламени [9].

Результаты сравнения обоих подходов к определению химического эффекта добавок CO_2 на скорость горения стехиометрической смеси метана с воздухом приведены в табл.6. Оба подхода дают практически совпадающие результаты. Достоверность полученных результатов несмотря на их неожиданность не вызывает сомне-

Таблица 4. Аналитическое определение эквивалентных добавок азота

Показатель	Заданная доля CO_2 , V_{CO_2}			
	0,356	0,539	0,650	0,725
Эквивалентная добавка N_2 с предварительным подогревом, $T_u = 393$ К, $T_b (V = 0) = 2271$ К				
V_{N_2} - ASTRA [8]	0,496	0,665	0,753	0,808
V_{N_2} ($\Delta T_{N_2} = 93$ К, $\Delta T_{CO_2} = 165$ К)	0,495	0,674	0,767	0,824
Погрешность формулы (10), %	-0,2	+1,35	+1,86	+1,98
Эквивалентная добавка N_2 без предварительного подогрева, $T_u = 298$ К, $T_b (V = 0) = 2225$ К*				
V_{N_2} - ASTRA [8]	0,495	0,670	0,758	0,814
V_{N_2} ($\Delta T_{N_2} = 101$ К, $\Delta T_{CO_2} = 176$ К)	0,491	0,671	0,764	0,821
Погрешность формулы (10), %	-0,8	+0,15	+0,8	+0,7

* Для условного воздуха $O_2 + 3,76 N_2$; для атмосферного сухого воздуха $T_b = 2222$ К.

Таблица 5. Сравнение скоростей горения метана с разными эквивалентными добавками

Показатель	Теоретическая температура горения T_b , К							
	2250	2200	2150	2100	2050	2000	1950	1900
Объемное содержание добавки в горючей смеси, % (об.)								
β_{CO_2}	1,05	3,56	6,15	8,71	11,3	13,8	16,4	18,9
β_{N_2}	2,04	6,56	10,8	14,7	18,4	22,1	25,1	28,3
β_{H_2O}	1,42	4,77	7,98	11,1	14,1	17,1	20,0	22,8
$\beta_{Ar} = \beta_{He}$	3,18	10,1	16,2	21,6	26,5	30,8	34,8	38,5
Объемная доля добавки в смеси с метаном								
V_{CO_2}	0,100	0,280	0,408	0,501	0,573	0,628	0,673	0,710
V_{N_2}	0,180	0,425	0,559	0,644	0,703	0,746	0,779	0,806
V_{H_2O}	0,132	0,345	0,477	0,568	0,633	0,684	0,724	0,756
$V_{Ar} = V_{He}$	0,257	0,541	0,670	0,743	0,791	0,824	0,849	0,868
Скорость распространения сферического пламени [1], см/с								
$S_{0L}(CO_2)^*$	50	42	37	30	25	20	17	14
$S_{0L}(N_2)$	54	47	40	36	31	26	23	19
$S_{0L}(H_2O)$	55	47	40	36	30	26	21	16
$S_{0L}(Ar)$	53	45	40	35	30	26	22	18
$S_{0L}(He)$	55	49	44	40	35	31	(28)	(24)

* См. примечание к табл.1. В скобки взяты значения, полученные экстраполяцией данных [1]. Выделены практически совпадающие скорости горения, что указывает на чисто тепловую природу действия добавки.

Таблица 6. Химическое воздействие добавок CO₂ на скорость горения стехиометрической смеси метана с воздухом

Показатель	Содержание заданной добавки в горючей смеси β_{CO_2} , % (об.) ($T_b(\beta = 0) = 2271 \text{ K}$)			
	5	10	15	20
V_{CO_2} — доля добавки в смеси с метаном	0,356	0,539	0,650	0,725
Скорость распространения пламени, см/с:				
$S^0_L(\text{N}_2)$, (табл.1)	48	43	34	30
$u_n(\text{GRI-CO}_2)$ ([1], Fig.3)	44	33	25	17
$u_n(\text{Ze-CO}_2) = m S^0_L(\text{N}_2)$	44	34	25	17
$S^0_L(\text{CO}_2)$ (табл.1)	39	26	20	14
Химическое действие CO ₂ на скорость горения метана, %:				
по GRI-Mech 3.0	56	41	36	19
по теории Зельдовича	56	47	36	19

ний, так как химический эффект по своей величине (до 60 %) на порядок выше погрешности (до 5 %) определения скорости распространения сферического пламени S^0_L . Преимущество теории Зельдовича состоит в том, что она позволяет вовлечь в поиск эффекта химического действия CO₂ весь массив экспериментальных данных, накопленных задолго до появления кинетического механизма GRI-Mech 3.0.

В качестве такого примера проанализируем хрестоматийные данные Яна [10], ставшие широко известными благодаря публикации их в фундаментальных монографиях [5, 11]. По-прежнему рассматриваем только стехиометрические смеси. В данном случае удобнее считать, что состав топлива (метан, стандартная теплота

образования $\Delta H_f = -4650 \text{ кДж/кг}$) постоянен, а изменяется объемная доля добавки (CO₂ или N₂) в смеси с кислородом. Долю добавки в окислителе обозначим А. Без добавки ($A = 0$, $T_b = 3054 \text{ K}$) Ян дает для стехиометрической смеси метана с кислородом $U_L = 328 \text{ см/с}$. Структурная формула окислителя при добавке к кислороду диоксида углерода — O₂CA, при добавке азота — O₂(1-A)N₂A. При $A = 0$ структурные формулы переходят в O₂, а при $A = 1$ дают формулу соответствующей добавки. Кислород и азот имеют нулевую стандартную энтальпию образования, поэтому для вводного меню ASTRA надо найти только энтальпию окислителя с добавкой CO₂. Для этого выражаем через А массовую долю CO₂ в окислителе:

Таблица 7. Применение теории Зельдовича к определению химического действия CO₂ на скорость распространения пламени стехиометрической смеси метана с кислородом по экспериментальным данным Яна [10]

Показатель	Доля заданной добавки в окислителе A_{CO_2} ($T_u = 298 \text{ K}$, $T_b(A = 0) = 3054 \text{ K}$)						
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$\Delta H_A[\text{O}_2\text{CA}]$, кДж/кг	-1185	-2288	-3316	-4277	-5177	-6023	-6818
$\lambda_b(\text{CO}_2)$, Вт/(м·К)	0,2865	0,2645	0,2431	0,2222	0,2013	0,1796	0,1548
$M_u(\text{CO}_2)$	27,88	29,16	30,53	32,01	33,61	35,34	37,23
$T_b(\text{CO}_2)$, К	2987	2909	2819	2712	2582	2411	2158
$A_{\text{N}_2}(T_{b\text{N}_2} = T_{b\text{CO}_2})$ — эквивалентная добавка N ₂	0,203	0,367	0,494	0,594	0,674	0,742	0,803
$\Delta H_A[\text{O}_2(1-A)\text{N}_2\text{A}]$, кДж/кг	0	0	0	0	0	0	0
$\lambda_b(\text{N}_2)$, Вт/(м·К)	0,2796	0,2518	0,2270	0,2047	0,1846	0,1649	0,1430
$M_u(\text{N}_2)$	26,87	27,05	27,20	27,34	27,45	27,55	27,65
Поправка m	0,994	0,987	0,977	0,963	0,944	0,921	0,897
Нормальная скорость распространения пламени, см/с:							
$U_L(\text{N}_2, A_{\text{N}_2} = A_{\text{CO}_2})$	308	282	247	208	171	127	75
$U_L(\text{N}_2, T_{b\text{N}_2} = T_{b\text{CO}_2})$ ([5], рис.112; [11], фиг.5.103)	282	221	171	128	90	52	(27)
$u_n(\text{Ze-CO}_2) = m u_n(\text{N}_2, T_{b\text{N}_2} = T_{b\text{CO}_2})$	280	218	167	123	85	49	(24)
$U_L(\text{CO}_2, A_{\text{CO}_2})$ ([5], рис.113; [11], фиг.5.104)	275	215	164	113	75	42	18
Химическое действие CO ₂ на скорость горения, %:							
$1 - [U_L(\text{N}_2) - u_n(\text{Ze-CO}_2)]/[U_L(\text{N}_2) - U_L(\text{CO}_2)]$	15	4,5	3,6	11	10	8	11

Примечание. U_L — скорость распространения пламени, полученная методом горелки.

$$Y_{\text{CO}_2} = [1 + M_{\text{O}_2} (1 - A) / A M_{\text{CO}_2}]^{-1}, \quad (11)$$

и находим энтальпию окислителя $\Delta H_A = Y_{\text{CO}_2} \Delta H_f \text{CO}_2$, где стандартная теплота образования диоксида углерода $\Delta H_f \text{CO}_2 = -8942$ кДж/кг.

Молекулярная масса исходной горючей смеси в данном случае ($D \equiv \text{CO}_2$ или N_2)

$$M_u = M_{\text{CH}_4} X_{\text{CH}_4} + M_{\text{O}_2} X_{\text{O}_2} + M_D \times \\ \times (1 - X_{\text{CH}_4} - X_{\text{O}_2}) = [M_{\text{CH}_4} + 2 M_{\text{O}_2} + \\ + M_D 2 A / (1 - A)] / [3 + 2 A / (1 - A)], \quad (12)$$

где X_{CH_4} , X_{O_2} – объемная доля топлива и кислорода, $X_{\text{CH}_4} = 1 / [1 + 2 + 2 A / (1 - A)]$, $X_{\text{O}_2} = 2 / [1 + 2 + 2 A / (1 - A)]$; $M_{\text{O}_2} = 32$. В данном случае доля добавки в топливе (В) связана с долей добавки в окислителе (А) соотношением $B = 2 A / (1 + A)$. Для топливовоздушных смесей это соотношение будет другим.

Точкой отсчета для данных Яна служит эквивалентная по объему добавка азота ($A_{\text{N}_2} = A_{\text{CO}_2}$). Результаты применения теории Зельдовича к экспериментальным данным Яна приведены в табл.7.

О стойкой тенденции химического действия CO_2 (8–11 %) можно говорить при $A_{\text{CO}_2} > 0,3$. Например, при $A_{\text{CO}_2} = 0,5$ химическая составляющая с большой вероятностью равна 10 %. Если отнести добавку A_{CO_2} ко всему объему горючей смеси, то содержание CO_2 составит

$$\beta_{\text{CO}_2} = 2 A_{\text{CO}_2} / (1 - A_{\text{CO}_2}) / [3 + 2 A_{\text{CO}_2} / \\ / (1 - A_{\text{CO}_2})] = 2 / 5, \text{ или } 40 \%, \quad (13)$$

что качественно продолжает тенденцию табл.6, где видно, что с ростом β_{CO_2} химическое действие CO_2 ослабевает.

Влияние добавки CO_2 на плоское диффузионное пламя метана применительно к сжиганию биогаза исследовано в университете Мичигана на горелке со встречными струями топлива и окислителя [12]. Показана полная структура пламени, включая основные реагенты (CH_4 , O_2 , N_2 , H_2O , CO и CO_2), активные частицы (CH_3 , CH , H , OH и O) и оксиды азота (NO , NO_2 и N_2O). Установлено, что добавка CO_2 к метану термически подавляет пиковые концентрации атомов O и радикала OH в результате снижения T_b , а в падении концентрации атомов водорода превалирует химическое действие CO_2 . В результате выход NO_x при $V_{\text{CO}_2} = 0,4$ (модельный биогаз) уменьшается до 38 млн^{-1} по сравнению с метаном – 52 млн^{-1} .

В итоге приходим к выводу, что эффект химического действия CO_2 на горение имеет место и в гомогенном, и в диффузионном пламени

метана. Особенности проявления этого эффекта у других топлив еще мало изучены. В частности, попытка автора применить теорию Зельдовича к данным по влиянию добавки CO_2 на горение водорода [13] привела к нулевому результату, а кинетический механизм GRI-Mech 3.0 и в этом случае дал положительный результат [2]. К пламени водорода неприменимо приближение узкой зоны химической реакции [14], и надо сравнивать между собой горючие смеси с добавками CO_2 и N_2 при одинаковой T_1 (T_1 – температура в зоне пиковой концентрации H) вместо T_b .

Выводы

В отличие от инертных разбавителей, добавка которых к топливу или воздуху уменьшает скорость горения из-за снижения теоретической температуры горения T_b , диоксид углерода оказывает не только тепловое, но и химическое действие на скорость распространения пламени. В стехиометрической смеси метана с воздухом химическая составляющая достигает 50–60 % в достаточно узком концентрационном «окне» добавки $\text{CO}_2 = 30$ –50 % ($T_b = (2150$ – $2050)$ К). Это ведет к важным последствиям, поскольку CO_2 входит в состав биогаза ($\text{CO}_2 = 35$ –40 %), свалочного газа ($\text{CO}_2 = 40$ –50 %), а также используется для подавления выхода оксида азота при рециркуляции продуктов сгорания.

Теория Зельдовича позволяет найти химическую составляющую действия CO_2 на скорость горения без использования кинетического механизма GRI-Mech 3.0. Для этого надо сравнить действие не только равных по объему добавок N_2 и CO_2 , но и тех же добавок в смесях с одинаковой температурой горения T_b . Найденная по теории Зельдовича скорость горения метана с добавкой азота при условии, что температура горения такая же, как у смеси с заданной добавкой CO_2 , совпадает со скоростью горения метана в кинетическом механизме GRI-Mech 3.0 с добавкой инертной CO_2 .

Преимущество теории Зельдовича состоит в том, что она позволяет вовлечь в поиск эффекта химического действия CO_2 весь массив экспериментальных данных, накопленных задолго до появления кинетического механизма GRI-Mech 3.0. Анализ исследований влияния добавок CO_2 и N_2 на скорость горения метана в кислороде [10] позволил извлечь из этих давно полученных данных информацию о химическом действии CO_2 и показать новый ресурс теории Зельдовича.

Список литературы

1. Galmiche B., Halter F., Foucher F., Dagaut P. Effects of Dilution on Laminar Burning Velocity of Premixed Methane/Air Flames // *Energy and Fuels*. — 2011. — Vol. 25. — P. 948–954.
2. Liu F., Guo H., Smallwood G. J. The Chemical Effect of CO₂ Replacement in Air on the Burning Velocity of CH₄ and H₂ Premixed Flames // *Comb. Flame*. — 2003. — Vol. 133. — P. 495–497.
3. Coward H.F., Gleadall J.J. Extinction of Methane Flames by Water Vapor // *Chem. Soc.* — 1930. — Pt. 1. — P. 243–248.
4. Coward H.F., Jones G.W. Limits of Flammability of Gases and Vapors // *U.S. Bureau of Mines, Bull.* 503, 1952. — 155 p.
5. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1957. — 442 с.
6. Kelley A.P., Law C.K. Nonlinear Effects in the Extraction of Laminar Flame Speeds from Expanding Spherical Flames // *Comb. Flame*. — 2009. — Vol. 156. — P. 1844–1851.
7. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. — М. : Наука, 1980. — 478 с.
8. Трусов Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах (ASTRA-4/pc). — М. : Моск. высш. техн. училище им. Н.Э.Баумана, 1994. — 50 с.
9. Qiao L., Gan Y., Nishiie T. et al. Extinction of Premixed Methane/Air Flames in Microgravity by Diluents : Effects of Radiation and Lewis Number // *Comb. Flame*. — 2010. — Vol. 157. — P. 1446–1455.
10. Jahn G. *Der Zuendvorgang in Gasgemischen*. — Muenchen; Berlin : Verlag R. Oldenbourg, 1934. — 69 S.
11. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. — М. : Мир, 1968. — 592 с.
12. Jahangirian S., Engeda A., Wichman I.S. Thermal and Chemical Structure of Biogas Counterflow Diffusion Flames // *Energy and Fuels*. — 2009. — Vol. 23. — P. 5312–5321.
13. Qiao L., Kim C.H., Faeth G.M. Suppression Effects of Diluents on Laminar Premixed Hydrogen/Oxygen/Nitrogen Flames // *Combustion and Flame*. — 2005. — Vol. 143. — P. 79–96.
14. Коробейничев О.П., Большова Т. А. О применимости теории Зельдовича цепного распространения пламени для горения водородокислородных смесей // *Физика горения и взрыва*. — 2009. — Т. 45. — № 5. — С. 3–7.

Поступила в редакцию 29.09.11

The Chemical Effect of CO₂ Addition on Methane Burning Velocity by Zel'dovich Theory

Gurevich N.A.

The Gas Institute of NASU, Kiev

The chemical effect of CO₂ addition on burning velocity in premixed methane and air flames amounts up to 60%. The effect nature was discovered by kinetic mechanism of GRI-Mech 3.0. By Zel'dovich theory application the chemical effect of CO₂ addition is possible to find without computer code of GRI-Mech 3.0. For this purpose, it should be compared not only effect of equal N₂ and CO₂ additives volumes but also the same additives effect in mixtures with equal adiabatic flame temperature (equivalent additives). The determined by Zel'dovich theory burning velocity of methane with nitrogen equivalent by burning temperature additive is agreed with methane burning velocity with inert CO₂ additive in GRI-Mech 3.0 kinetic mechanism. The analytical method for equivalent N₂ and CO₂ additives selection is proposed.

Key words: methane burning, chemical effect of CO₂ addition, Zel'dovich theory.

Received September 29, 2011