

УДК 541.126

ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ДОБАВКОЙ ПРОПИЛЕНА

© 2024 г. А. А. Беляев^{1*}, Б. С. Ермолаев¹¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: belyaevIHF@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.04.2024

После доработки 15.04.2024

Принята в печать 22.04.2024

Небольшие добавки углеводородов, таких как пропилен, широко исследуемые в качестве ингибиторов горения и взрыва водородно-воздушных смесей, иногда проявляют весьма специфические свойства. Известен механизм ингибирующего действия этих добавок, связанный с интенсификацией обрыва цепей разветвления за счет присоединения атомов водорода; но также известны условия, в которых эти соединения вместо ингибирования оказывают нейтральное и даже промотирующее действие. Такие условия, как и причины, приводящие к тому, что ингибирование практически отсутствует, до сих пор не исследовались. В данной статье рассмотрены результаты численного моделирования, которые позволяют более полно очертить область условий, в которых добавка пропилена практически не ингибирует водородовоздушные смеси, и наметить возможные причины этого эффекта. Представлено решение трех модельных задач: самовоспламенение в реакторе постоянного объема, распространение ламинарного пламени и зажигание газа нагретой проволокой. Расчеты проводились с использованием детального кинетического механизма химических реакций NUIGMech 1.1 (2020). Объектами исследования были три воздушные смеси, содержащие водород в количестве 15, 29.6 и 50 об.% (бедная, стехиометрическая и богатая смесь соответственно) без добавок и с добавкой 1% пропилена.

Ключевые слова: водородно-воздушные смеси, пропилен, ингибирование, самовоспламенение, ламинарное пламя, зажигание нагретой поверхностью.

DOI: 10.31857/S0207401X24080023

ВВЕДЕНИЕ

Ингибирование водородно-воздушных смесей малыми добавками пропилена относится к наиболее интересным подходам, предлагаемым для предупреждения взрывов при аварийных ситуациях с водородом [1]. Принято считать [1, 2], что действие ингибитора на процесс воспламенения и взрыв при смешении водорода с воздухом определяется интенсивным обрывом цепей в результате химических реакций пропилена с атомарным водородом. Экспериментальные и теоретические исследования по воспламенению, горению и детонации водородно-воздушных смесей в целом подтверждают эффект и механизм ингибирования. Так, небольшие добавки пропилена значительно снижают скорость ламинарного горения богатых смесей водорода с воздухом [3], увеличивают задержку воспламенения [4], сужают пределы детонации [1, 5], разрушают ячеистую структуру де-

тонационной волны [6, 7] и могут подавить детонацию [1, 7, 8]. Вместе с тем существуют условия, в которых ингибирующее действие добавок пропилена отсутствует. Так, например, при переходе от богатых к смесям стехиометрического состава (далее — стехиометрическим смесям) водорода с воздухом скорость ламинарного горения становится нечувствительной к малым углеводородным добавкам, включая пропилен [3, 9]. Далее, проведенными в работе [10] расчетами показано, что при добавлении 1 об.% пропилена к стехиометрической смеси водорода с воздухом задержка воспламенения в адиабатическом реакторе постоянного объема при атмосферном давлении и начальной температуре 1000 К увеличивается на 2 порядка величины. Однако при уменьшении начальной температуры до 850 К, а также при ее увеличении до 1400 К ингибирующий эффект практически пропадает. Кинетический механизм

изменений ингибирующего действия добавки пропилена остается неясным.

Цели данной работы — существенно пополнить информацию об условиях, в которых добавка пропилена не оказывает ингибирующего действия на водородно-воздушные смеси, и выявить кинетические особенности, характеризующие эти условия, проведя серию расчетов с использованием детальной кинетики для трех модельных задач: самовоспламенение в статическом реакторе постоянного объема, распространение ламинарного пламени и зажигание газа нагретой проволокой. Расчеты проводились для богатой, стехиометрической и бедной смесей с содержанием водорода 50, 29.6 и 15 об.% при атмосферном давлении без добавки и с добавкой 1 об.% пропилена, вводимой за счет уменьшения объемной доли кислорода. Процессы самовоспламенения в статическом реакторе и распространения ламинарного пламени рассчитывались с помощью программного комплекса CHEMKIN, входящего в состав программного пакета ANSYS [11]. Для решения задачи о зажигании газа нагретой цилиндрической поверхностью использовалась специально разработанная вычислительная программа [12]. В качестве кинетического механизма был выбран NUIGMech 1.1 (2020) [13], который является одним из наиболее современных кинетических механизмов окисления углеводородов, но включает в себя и блок окисления водорода. В более ранних работах сопоставление результатов численного моделирования по механизму [13] с экспериментальными данными дало удовлетворительное согласие как для метан-водородных смесей, так и для смесей легких алканов [14–16]. В данной работе также, в тех случаях, когда это было возможно, осуществлялось сопоставление расчетов с имеющимися экспериментальными данными.

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ В РЕАКТОРЕ ПОСТОЯННОГО ОБЪЕМА

Расчеты по самовоспламенению водородно-воздушных смесей в статическом реакторе постоянного объема без теплообмена с окружающей средой проводились в диапазоне начальных температур $800 \leq T_0 \leq 1400$ К при начальном давлении 1 атм. На рис. 1 приведены результаты расчетов задержки воспламенения (τ) в зависимости от начальной температуры для смеси с 29.6% водо-

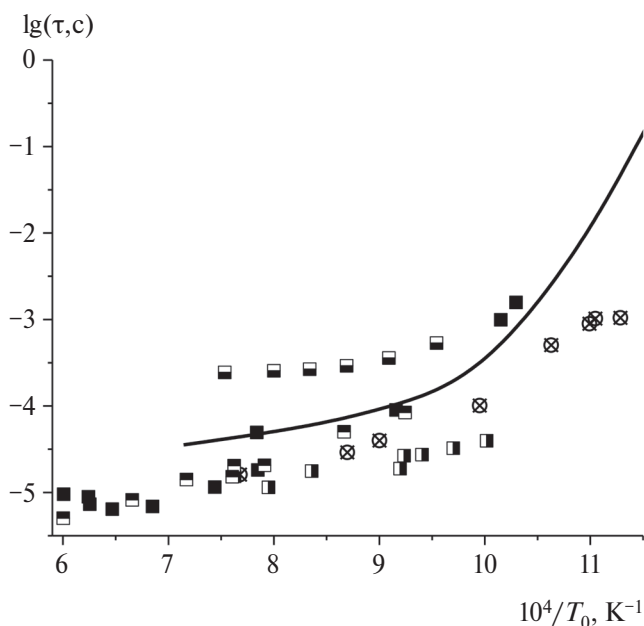


Рис. 1. Температурная зависимость задержки воспламенения (τ) стехиометрической смеси H_2 —воздух без добавки пропилена. Сплошная линия — расчет. Опытные данные: квадраты — данные различных авторов, приведенные в работе [17], кружки — данные из работы [18].

рода (стехиометрия) без добавки пропилена. Здесь же для сравнения даны результаты опытов по задержкам воспламенения для стехиометрической водородно-воздушной смеси, полученные различными авторами, в том числе при сжатии в ударных трубах [17, 18]. Следует отметить характерный для таких опытов большой разброс экспериментальных точек, полученных разными авторами, и в целом удовлетворительное согласие расчетов с экспериментом.

Результаты расчетов, демонстрирующие влияние добавки пропилена на задержку воспламенения при различном содержании водорода в смеси, приведены в табл. 1 и в графическом виде на рис. 2. Видно, что наиболее сильный эффект ингибирования добавкой пропилена, заключающийся в увеличении задержки воспламенения более чем в 100 раз, наблюдается при 1000 К на бедной смеси. Уменьшение начальной температуры существенно снижает эффект ингибирования, и при 850 К добавка пропилена даже уменьшает задержку воспламенения. Почти аналогичным образом снижается эффект ингибирования, если увеличивать начальную температуру.

Что касается содержания водорода в смеси, то при его изменении наибольшая величина за-

Таблица 1. Влияние добавки пропилена на задержку самовоспламенения водородно-воздушных смесей при различном содержании водорода в смеси и различной начальной температуре

Начальная температура, К	Содержание водорода в смеси, об. %	Задержка воспламенения, с	
		без добавки пропилена	добавка 1% пропилена
800	15	12.34	4.72
	29.6	7.45	4.17
	50	4.83	3.56
850	15	1.22	1.123
	29.6	0.731	0.939
	50	0.464	0.786
900	15	0.0165	0.3065
	29.6	0.0145	0.244
	50	0.0141	0.206
1000	15	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.037
	29.6	$2.2 \cdot 10^{-4}$	0.026
	50	$2.63 \cdot 10^{-4}$	0.0244
1100	15	$1.065 \cdot 10^{-4}$	$7.16 \cdot 10^{-3}$
	29.6	$9.6 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$
	50	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$4.98 \cdot 10^{-3}$
1200	15	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$1.43 \cdot 10^{-3}$
	29.6	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$9.06 \cdot 10^{-4}$
	50	$6.43 \cdot 10^{-5}$	$1.01 \cdot 10^{-3}$
1400	15	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
	29.6	$3.53 \cdot 10^{-5}$	$7.85 \cdot 10^{-5}$
	50	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$8.025 \cdot 10^{-5}$

держки воспламенения при всех температурах была получена для бедных смесей, однако различие между бедными и богатыми смесями при добавке 1% пропилена не превышает 1.5 раза.

Интересно отметить, что приведенные на рис. 2 зависимости логарифма задержки воспламенения от обратной температуры имеют очень характерную форму. При отсутствии ингибитора зависимость имеет заметную вогнутость и выглядит подобно тем, которые были получены ранее в работе [14] при воспламенении водородно-воздушных смесей. Тогда как при добавлении 1% пропилена зависимость меняется на почти прямолинейную и становится похожей на графики, получаемые при воспламенении смесей легких углеводородов с воздухом [14].

Рассмотрим теперь, что показывает кинетический анализ расходования (или образования) исходных компонентов смеси и реагентов. Соответствующие диаграммы автоматически генериру-

$\lg(\tau, \text{с})$

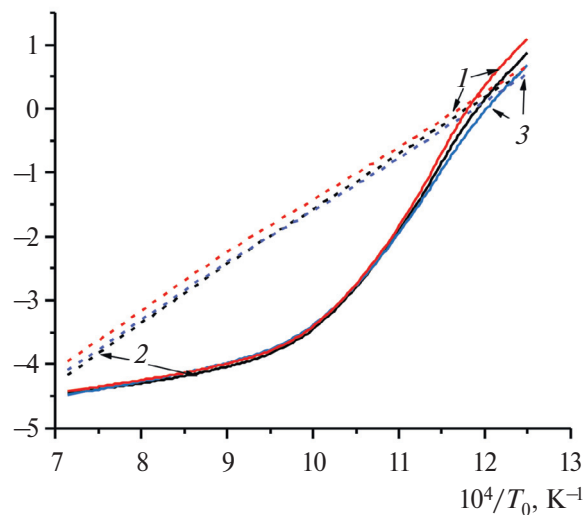


Рис. 2. Температурная зависимость задержки воспламенения смесей H_2 –воздух без добавки (сплошные линии) и с добавкой 1% пропилена (штриховые линии). Содержание водорода в смеси (в об. %): 15% (1), 29.6% (2), 50% (3).

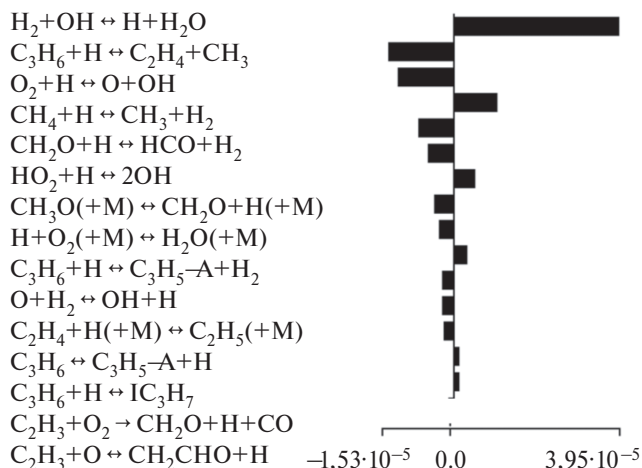


Рис. 3. Диаграмма кинетического анализа образования/убыли атомарного водорода с указанием абсолютных скоростей реакций (в моль/($\text{см}^3 \cdot \text{с}$)). Воспламенение водородно-воздушной смеси при содержании водорода 15% с добавкой 1% пропилена при атмосферном давлении и $T_0 = 1000 \text{ К}$. Прямоугольник вправо от нулевой линии означает образование H , а влево – его убыль. Момент времени – 36.5 мс; температура, соответствующая этому времени – 1099 К.

ются программным пакетом CHEMKIN по результатам расчета для любого реагента и любого заданного момента времени. На рис. 3 приведен пример такой диаграммы для генерации атомарного водорода при воспламенении бедной водородно-воздушной смеси и начальной температуре 1000 К. Заданный момент времени – 36.5 мс, тем-

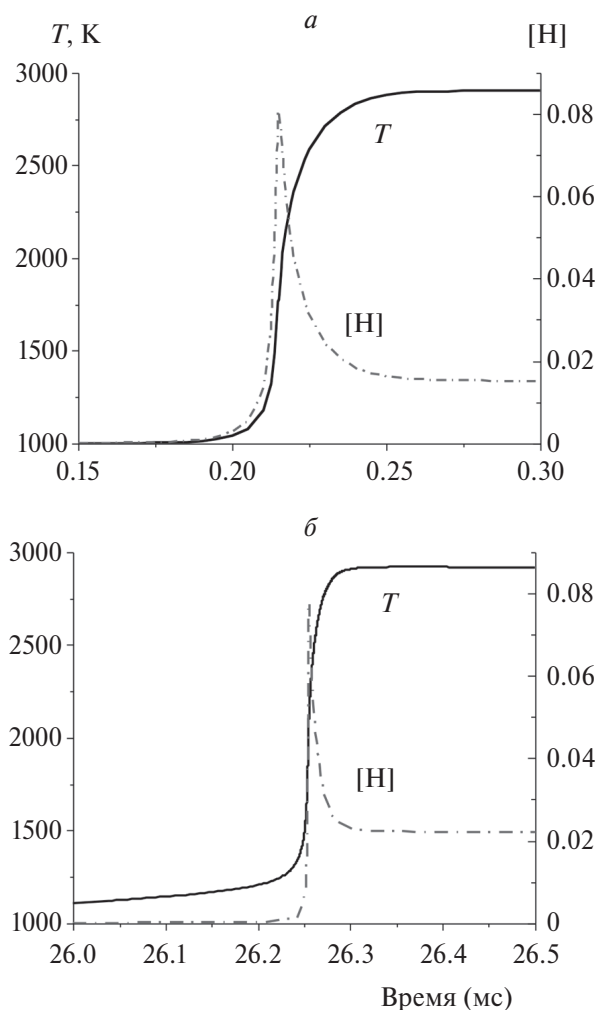


Рис. 4. Временные зависимости температуры и концентрации атомов водорода (в мольных долях) при самовоспламенении стехиометрической водородно-воздушной смеси без добавки ингибитора (а) и с добавкой 1% пропилена (б) при начальной температуре 1000 К.

пература смеси к этому моменту повысилась до 1099 К. Для всех элементарных актов химическая реакция может идти как в прямом, так и в обратном направлении (прямоугольники направлены в обе стороны от нулевой линии).

По диаграмме на рис. 3 можно сделать следующие выводы. Текущий баланс образования/убыли атомарного водорода определяют 15 химических реакций. В сумме по скорости образование атомарного водорода превалирует над его убылью с незначительным перевесом. Наибольшую скорость имеет реакция $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$, в которой образуется конечный продукт — вода — и OH переходит в H. Пропилен C_3H_6 и его продукты превращения (C_2H_4 , CH_2O и др.) участвуют в нескольких реакциях, приводящих к убыли атомарного водорода. Однако

имеется химическая реакция с участием продукта разложения пропилена, которая генерирует атомарный водород с довольно приличной скоростью: $\text{CH}_3 + \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}$. Наконец, молекулы пропиlena в ходе нескольких последовательных реакций образуют CO, тем самым выводя из реагирующей среды часть кислорода. Реакции разветвления цепей: $\text{O}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{O}$, $\text{HO}_2 + \text{H} = 2\text{OH}$ и $\text{H}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{H}$ — идут в основном с заметной убылью H и приростом OH.

Усиление обрыва цепей в ходе реакций присоединения атомарного водорода к молекулам пропиlena и продуктам его разложения является именно тем механизмом, который определяет значительный рост задержки воспламенения при добавке 1% пропиlena к водородно-воздушным смесям при $T_0 = 1000$ К. Эффект наиболее сильно проявляется в бедных смесях (более чем 150-кратное увеличение задержки воспламенения). Такой механизм ингибирования был предложен ранее в работах [1, 2, 19].

Введение добавки пропиlena при начальной температуре 1000 К приводит к интересной особенности в динамике развития процесса воспламенения. На рис. 4 приведены временные зависимости температуры и концентрации атомов H (в мольных долях) при воспламенении стехиометрической смеси без добавки и с добавкой 1% пропиlena. В обоих случаях, несмотря на значительную разницу в задержке воспламенения, участок, соответствующий длительности пика разогрева от начальной до максимальной температуры (около 50 мкс), совпадает с участком формирования лавины атомов водорода и ее ликвидацией. Также примерно одинаковы максимальные концентрации атомов H. Однако есть существенное различие. Видно, что в варианте с добавкой пропиlena перед участком пика температуры формируется пологий участок (длительностью около 2.2 мс), на котором температура растет от начальной величины почти до 1190 К при незначительном увеличении концентрации атомарного водорода. Сравнительно медленный рост температуры без накопления атомарного водорода, очевидно, вызван активным обрывом цепей в реакциях с присоединением атомов H, которые обладают преимущественно экзотермическим эффектом. Без добавки пропиlena (рис. 4а) подобный участок на графике отсутствует.

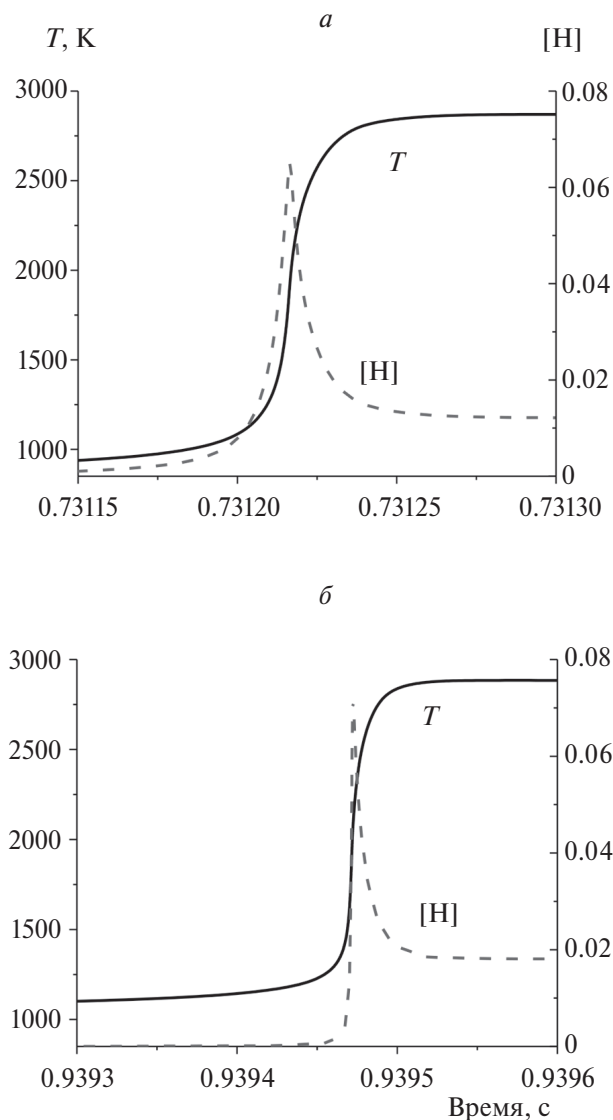


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, при начальной температуре 850 К.

Каковы же возможные причины почти полного исчезновения эффекта ингибирования добавки пропилена при снижении начальной температуры от 1000 до 850 К? Рассмотрим аналогичные зависимости температуры и концентрации атомов Н от времени при воспламенении стехиометрической смеси при $T_0 = 850$ К, приведенные на рис. 5. Можно видеть, что в отличие от расчета при $T_0 = 1000$ К участок плавного увеличения температуры, соответствующий отсутствию накопления атомарного водорода, формируется перед пиком температуры как при наличии, так и без добавки пропилена.

Как показывает кинетический анализ, на начальной фазе процесса воспламенения при $T_0 =$

$= 850$ К без добавки пропилена атомарный водород активно удаляется из продуктов не только в ходе реакции разветвления цепи $O_2 + H = O + OH$, но и в ходе реакций с участием радикала HO_2 : $O_2 + H (+M) = HO_2 (+M)$, $HO_2 + H = 2OH$ (здесь М – любой химический компонент). В результате наблюдается приблизительный баланс убыли и генерации атомарного водорода, и температура смеси на пологом участке плавно растет без образования водородной лавины. При добавке пропилена присоединяются реакции обрыва цепей за счет взаимодействия атомов водорода с молекулами пропилена и его фрагментов. Однако ситуация кардинально не изменяется: и в этом случае наблюдается приблизительный баланс убыли и генерации атомов водорода. Результатом является некоторое усиление роста температуры на пологом участке благодаря экзотермическому эффекту дополнительных реакций обрыва цепи. Время задержки воспламенения изменяется слабо.

Что касается самовоспламенения при повышенных температурах, то в этом случае, как показывает кинетический анализ образования и убыли компонента Н, резко возрастает скорость реакций разветвления цепей и генерации водорода в ходе химической реакции (3) по сравнению с реакциями обрыва цепей. Добавка пропилена ситуацию не изменяет, и эффект ингибирования снижается.

СКОРОСТЬ ЛАМИНАРНОГО ГОРЕНИЯ

Проведены расчеты процесса стационарного распространения ламинарного пламени с детальной химической кинетикой для трех водородно-воздушных смесей с разным содержанием водорода без добавки и с добавкой 1% пропилена при нормальных условиях (начальная температура – 300 К, давление – 1 атм). Рассчитанные значения нормальной скорости горения u_n приведены в табл. 2. Здесь же для смесей без добавок указаны диапазоны

Таблица 2. Значения ламинарной скорости горения u_n (см/с) в зависимости от содержания водорода в свежей смеси

Содержание водорода в смеси, об. %	Смеси без добавки		Смеси с добавкой 1% пропилена, расчет
	расчет	эксперимент [20, 21]	
15	18	17–69	59
29.6	234	193–254	207
50	281	210–332	159

экспериментальных значений u_n из работ других авторов [20, 21]. Видно, что значения скорости горения, полученные в наших расчетах, попадают в экспериментальный диапазон. Отметим, что большой диапазон скоростей для бедной смеси вызван изменением структуры фронта волны, которое приводит к росту скорости на верхнем пределе.

Расчеты скорости пламени дали следующие результаты. В отсутствие добавки пропилена наибольшую скорость горения имеет богатая смесь: 281 см/с, скорость бедной смеси значительно меньше — всего 18 см/с. Для богатой смеси добавка 1% пропилена понизила скорость пламени почти в 2 раза. Для стехиометрической смеси скорость пламени снизилась менее чем на 10 %. Для бедной смеси скорость пламени выросла почти в 3 раза.

Известно, что на эффективность воздействия добавок на водородновоздушные смеси сильно влияет давление [22]. Чтобы подтвердить ингибирование горения богатых смесей добавкой пропилена, мы провели дополнительные расчеты для смеси с 50% водорода при давлении 3 атм (начальная температура — 300 К). Результаты расчета по ламинарной скорости горения для смеси без добавки — 270 см/с, а для смеси с добавкой — 59 см/с. Таким образом, при более высоком давлении ингибирующий эффект добавки пропилена возрастает существенно: скорость горения снижается более чем в 4.5 раза.

На рис. 6 и 7 приведены результаты расчетов, иллюстрирующие влияние добавки пропилена на профили температуры и скорость тепловыделения при горении смесей с 15% и 50% водорода. Видно, что при горении смеси с 15% водорода добавка пропилена приводит к значительному увеличению градиента температуры; температура горения возрастает почти на 500 К. Заметное тепловыделение начинается при более низкой температуре; максимальная скорость выделения тепла возрастает более чем на порядок величины. Таким образом, в случае бедной смеси добавка пропилена преимущественно восполняет дефицит горючего компонента.

При горении смеси с 50% водорода добавка пропилена, напротив, значительно снижает градиент температуры во фронте волны. Температура горения в зависимости от наличия добавки пропилена практически не изменяется, тогда как выделение тепла сдвигается в область более высоких температур. Так, например, если в смеси без добавки пропилена при температуре 500 К

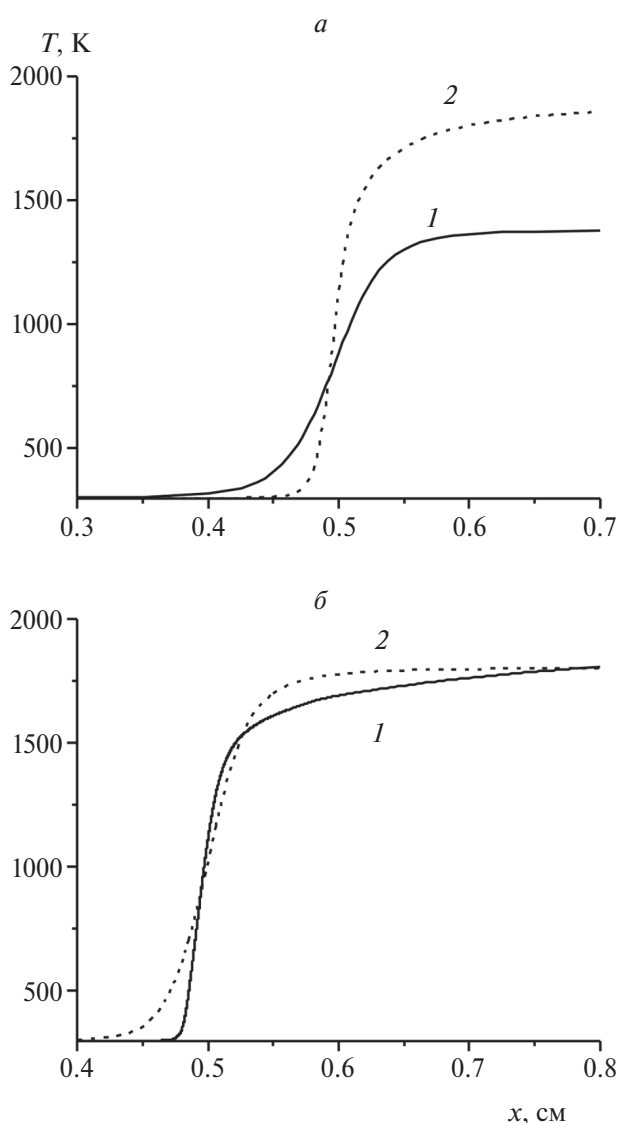


Рис. 6. Пространственные распределения температуры во фронте волны нормального горения в воздушных смесях с 15% (а) и 50% (б) водорода без добавки пропилена (1) и с добавкой 1% пропилена (2); $T_0 = 300$ К, $p = 1$ атм.

скорость выделения тепла уже приближается к максимальной величине, то при добавке пропилена химические реакции, приводящие к выделению тепла, фактически только начинаются.

Эти закономерности можно связать с изменениями концентрации основных активных носителей: атомарного водорода и гидроксила. Соответствующие данные для смесей с различным содержанием водорода приведены на рис. 8. Видно, что в случае смеси с 50% водорода добавка пропилена резко снижает концентрации активных радикалов: они фактически незаметны в области температур до 700 К, а их максимальные значения уменьшаются на порядок величины. Полностью

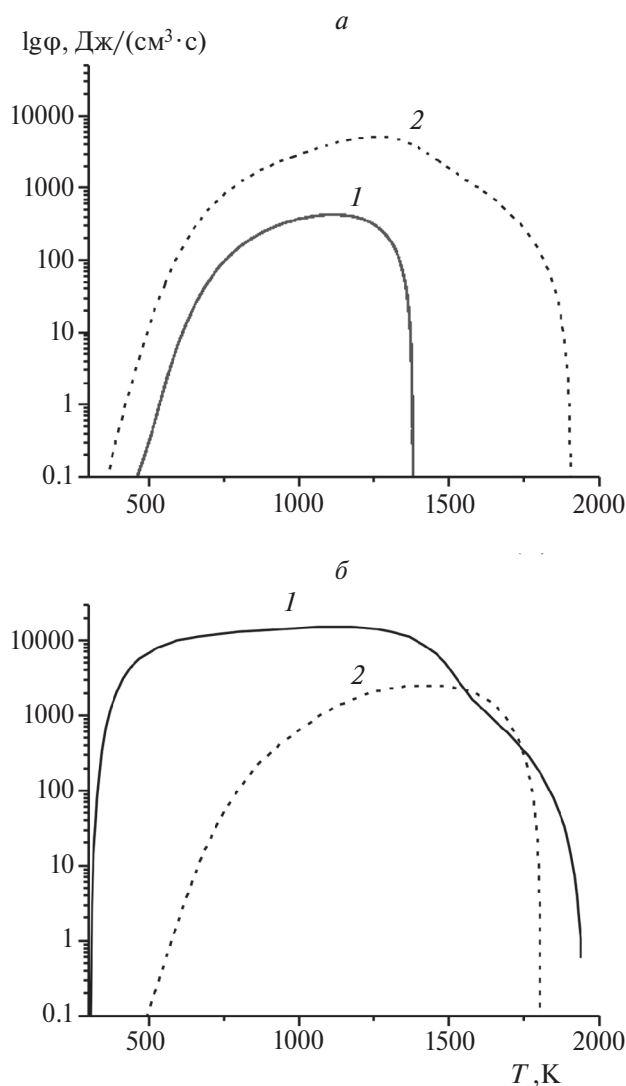


Рис. 7. Связь между логарифмом скорости выделения тепла (Φ) и температурой вдоль зоны реакции волны нормального горения воздушных смесей с 15% (а) и 50% (б) водорода без добавки (1) и с добавкой 1% пропилена (2); $T_0 = 300 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм}$.

пропадает первый “горб” на профиле гидроксила в области невысоких температур, характерный для горения богатых водородно-воздушных смесей. Напомним, что именно подавлением радикала OH в этой области температур объясняется ингибирующее действие добавок углеводородов на скорость горения богатых водородно-воздушных смесей в работе [23].

Но не все так однозначно. В случае стехиометрической смеси добавка пропилена также заметно снижает концентрации гидроксила и атомарного водорода в области невысоких температур, однако на скорость горения это оказывает очень небольшое влияние. А вот в случае бедных

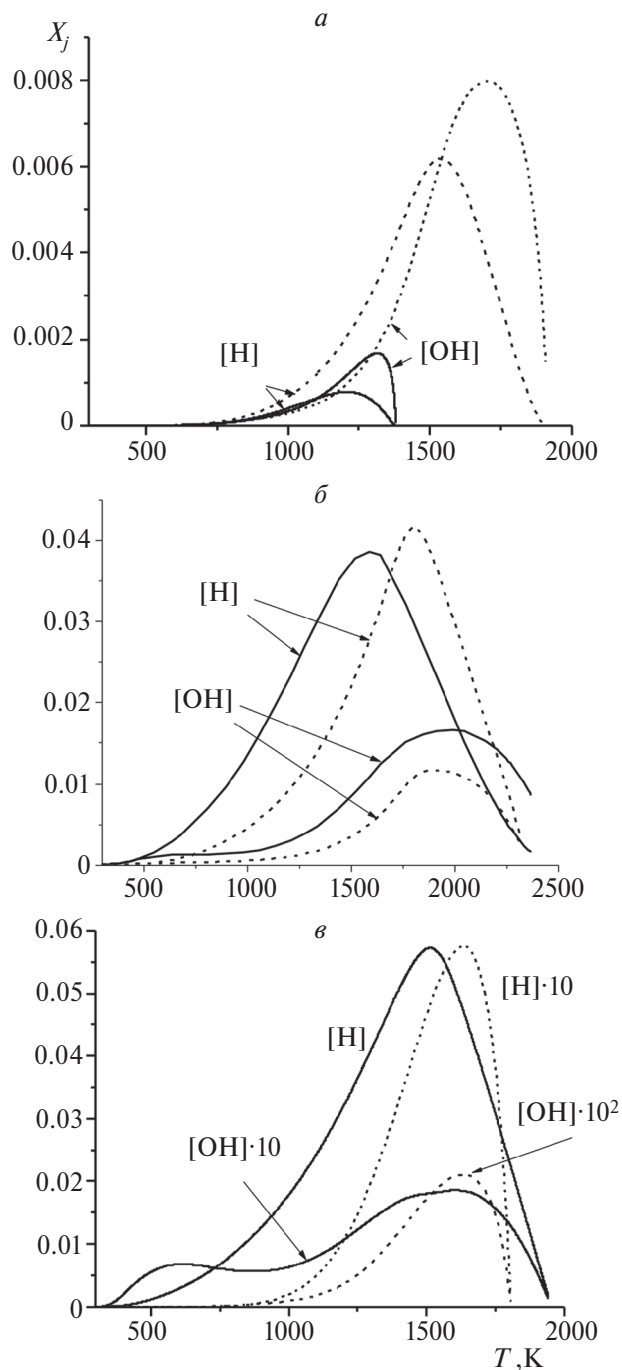


Рис. 8. Взаимосвязь между концентрацией (в мольных долях) атома водорода и гидроксила (X_j) с температурой вдоль зоны реакции волны нормального горения в воздушных смесях с 15% (а), 29.6% (б) и 50% (в) водорода без добавки (сплошные линии) и с добавкой 1% пропилена (штриховые линии); $T_0 = 300 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм}$.

смесей добавка пропилена, наоборот, заметно повышает концентрации OH и H . Заметим, что превышение максимума концентрации гидроксила над максимумом концентрации атомарного водорода (рис. 8а) является типичным для бедных смесей H_2 –воздух [24].

ЗАЖИГАНИЕ НАГРЕТОЙ ПРОВОЛОКОЙ

Задача о зажигании накаливаемой проволокой решалась для воздушных смесей с содержанием водорода 15, 29.6 и 50% без добавки и с добавкой 1% пропилена. Температура газа, натекающего на проволоку, равнялась 300 К при давлении 1 атм. Методика расчета с использованием детальной химической кинетики приведена в работе [12]. В ее основу положена стационарная модель зажигания, разработанная Я.Б. Зельдовичем [25, 26]. Цилиндрическое тело (проволока), нагретое электрическим током до заданной температуры, которая поддерживается постоянной, обдувается поперечным потоком горючей смеси. Вокруг проволоки устанавливается пограничный слой; конвективный поток тепла, уносимый газом от нагретой проволоки через пограничный слой, определяется числом Нуссельта, которое является функцией диаметра проволоки и скорости натекающего газа. В газе, в тонком цилиндрически симметричном слое непосредственно вблизи поверхности нагретой проволоки происходят химические реакции. Реакции протекают в условиях тепломассопереноса, и поток тепла уносится вместе с газом, обтекающим нагретое тело. Распределения температуры и концентраций реагентов в зоне химических реакций формируются за счет молекулярного переноса без участия конвекции.

Условия зажигания определяются критическим числом Нуссельта, Nu_{cr} . Если в расчетном варианте число Нуссельта превышает критическую величину, то отвод тепла из зоны реакции оказывается слишком большим. Несмотря на выделение тепла в ходе химической реакции, в газе устанавливается стационарное распределение температуры и реагентов, и зажигание отсутствует. Если в расчетном варианте значение Nu равно или меньше Nu_{cr} , то температура газа вблизи поверхности проволоки начинает расти с самоускорением. Этот процесс интерпретируется как зажигание.

Пример сопоставления результатов расчета с опытными данными по зажиганию стехиометрической водородно-воздушной смеси накаливаемым телом с температурой 1000 К приведен на рис. 9. Экспериментальный температурный профиль для стехиометрической водородно-воздушной смеси был получен в работе [27] по интерферограммам излучения (метод фурье-спектроскопии) для вертикально расположенного нагретого

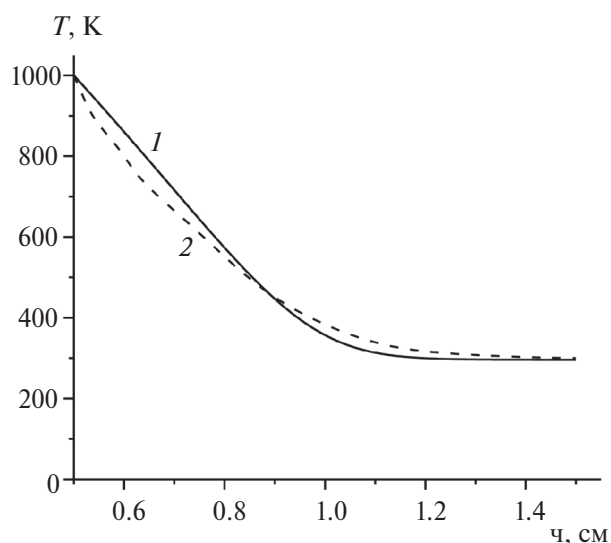


Рис. 9. Температурные профили в стехиометрической смеси H_2 —воздух около нагретого цилиндра диаметром 10 мм с температурой 1000 К в критических условиях: 1 — наш расчет, 2 — эксперимент [27]. Давление — 1 атм, начальная температура — 296 К.

стального образца цилиндрической формы диаметром 10 мм. Число Нуссельта в опыте в условиях свободной конвекции можно вычислить, используя критерии Грасгофа (Gr) и Прандтля (Pr). Согласно изложенному в работе [28], для металлических тел разной формы и среднего значения числа Нуссельта справедлива следующая единая эмпирическая зависимость:

$$\langle Nu \rangle = (0.52Pr^{0.3} - 0.02Pr^{-0.33})Gr^{0.25}.$$

Используя данные из работы [27], получим оценку для величины числа Нуссельта, отвечающей зажиганию, которая составила 1.23. Наши расчеты для зажигания газа проволокой диаметром 10 мм, нагретой до 1000 К, в условиях естественной конвекции дают $Nu_{cr} = 0.98$. Вид температурного профиля в газе, отвечающий критическим условиям зажигания, как видно из рис. 9, находится в согласии с экспериментом.

Результаты расчетов, проведенных для бедной, стехиометрической и богатой смесей водорода с воздухом без добавки и с добавкой 1% пропилена представлены в табл. 3. Диаметр проволоки d_s был положен равным 1 мм, температура проволоки T_s равнялась 850 К и 1000 К соответственно. Уравнения модели решались в пределах от поверхности проволоки до холодной границы в погранслое, координата которой r_0 определялась по достижению температуры набегающего газового потока,

Таблица 3. Результаты расчетов зажигания нагретой проволокой водородно-воздушных смесей с разным содержанием водорода без добавки и с добавкой 1% пропилена с учетом детальной химической кинетики

Содержание водорода в смеси, об. %	Начальная температура, К	r_0 , мм	Критическое число Нуссельта Nu_{cr}	
			без добавки пропилена	добавка 1% пропилена
15	850	2.5	1.98	1.99
	1000	2.0	2.53	2.54
29.6	850	2.0	1.96	1.97
	1000	2.5	2.50	2.51
50	850	2.0	1.94	1.95
	1000	2.5	2.47	2.48

Примечание. Давление — 1 атм, температура натекающего газового потока — 300 К, диаметр проволоки — 1 мм.

принятой равной 300 К. Критическое число Нуссельта Nu_{cr} , определяющее условия зажигания, находили, варьируя скорость потока газа и уменьшая “вилку” между соответствующими значениями чисел Нуссельта, при которых либо наблюдался самоускоряющийся рост температуры, либо устанавливался стационарный профиль. Характерные значения скорости газа составили около 2 м/с при $T_s = 850$ К и около 4 м/с при $T_s = 1000$ К. Состав смеси слабо влияет на величину скорости в критических условиях. Величина Nu_{cr} определялась, когда разница в “вилке” между этими разными вариантами поведения процесса становилась равной/меньше 0.01. по абсолютной величине.

Можно видеть, что добавка пропилена фактически никак не влияет на критические условия зажигания. Изменение содержания водорода в смеси также не оказывает почти никакого воздействия на критическое число Нуссельта. Следует, однако, отметить, что добавка пропилена изменяет временные характеристики процесса зажигания. В качестве примера рассмотрим время задержки зажигания τ_{ig} , которое определим, как интервал времени от момента включения потока газа до точки максимума скорости выделения тепла в расчетных вариантах с зажиганием при критическом числе Нуссельта. Зависимость τ_{ig} от температуры проволоки для расчетных вариантов с добавкой 1% пропилена и без добавки для воздушной смеси с 50% водорода приведена на рис. 10.

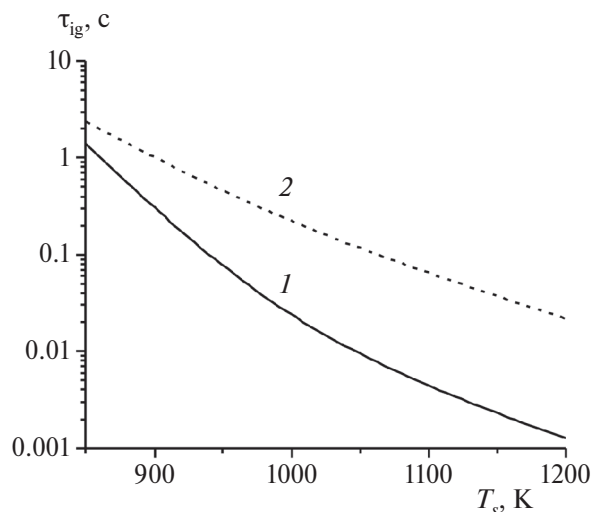


Рис. 10. Зависимость времени задержки зажигания τ_{ig} от температуры нагретой проволоки для смеси H_2 –воздух при $[H_2]_0 = 50\%$ без добавки (1) и с добавкой 1% пропилена (2).

Видно, что добавка пропилена в целом увеличивает время задержки зажигания. По мере увеличения температуры проволоки τ_{ig} снижается для обоих вариантов, без добавки и с добавкой пропилена, однако влияние добавки усиливается. Так, если при температуре 850 К добавка пропилена увеличивает τ_{ig} в 1.7 раза, то при температуре $\tau_{ig} = 1000$ К — в 13 раз, а при 1200 К — в 17.4 раза.

Чем же объяснить отсутствие ингибирующего действия добавки пропилена на критерий зажигания водородно-воздушных смесей нагретым телом? Причина состоит в особых условиях процесса, при которых развитие химической реакции протекает в некоторой области в газе вблизи проволоки при постоянном оттоке тепла. Зажигание происходит, когда выделение тепла в ходе реакции компенсирует определенную часть этого тепла, уносимого за счет конвекции. При этом не имеет значения, сколько времени уходит на развитие химических реакций, приводящих к выделению тепла. Но именно на эту величину, собственно, и может повлиять добавка пропилена.

Что касается явного различия температурных зависимостей времени задержки зажигания от времени задержки самовоспламенения в реакторе постоянного объема, то оно связано, скорее всего, с эффектами молекулярного переноса и главным образом с диффузией водорода, которая усиливается с повышением температуры. Эти факторы не играют роли в задаче о самовоспламенении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенные расчеты позволили более четко определить условия, в которых эффект ингибирования разветвленных цепных химических реакций при добавлении пропилена в водородно-воздушную смесь либо существенно ослабляется, либо вовсе отсутствует.

При добавлении пропилена в качестве ингибитора в смесь вводятся достаточно крупные молекулы, разложение которых может давать “букет” продуктов, также способных участвовать в химических реакциях. Кинетический анализ, проведенный в данной работе, подтвердил, что в реакциях обрыва цепей, идущих с поглощением атомарного водорода, помимо молекул пропилена, активное участие принимают продукты превращения пропилена, такие как CH_4 , C_2H_4 и CH_2O . Более того, продукт разложения пропилена CH_3 участвует в реакции, генерирующей атомарный водород. В бедных смесях молекулы пропилена восполняют недостаток горючего компонента, участвуя в реакциях окисления. Совместное действие этих факторов приводит к тому, что в различных условиях добавка пропилена может приводить к разным и даже противоположным эффектам.

В задаче о самовоспламенении смесей в реакторе постоянного объема при атмосферном давлении существенный “прирост” задержки воспламенения, вызванный добавкой 1% пропилена, наблюдается при начальной температуре 1000 К. Добавка действует как активный ингибитор, связывая атомарный водород. Содержание водорода в смеси практически не оказывает влияние на ингибирование, задержка воспламенения примерно одинакова для бедной, богатой и стехиометрической смесей. Но по мере снижения начальной температуры эффект ингибирования ослабевает и при 800 К исчезает полностью. Близкая картина наблюдается по мере роста температуры от 1000 до 1400 К.

Изменение значения времени задержки воспламенения при добавлении пропилена коррелирует с особенностями динамики развития процесса воспламенения. При всех трех рассмотренных начальных температурах: 850, 1000 и 1400 К — перед пиком температуры, который совпадает с лавинообразным ростом концентрации атомов водорода, образуется пологий

участок, на котором температура линейно растет на 150–190 К при незначительной прибавке концентрации атомов Н. Рост температуры в отсутствие накопления атомов водорода свидетельствует об активном обрыве цепей, так как соответствующие химические реакции обладают, как правило, экзотермическим эффектом.

При начальной температуре 1000 К без добавления пропилена пик температуры формируется вместе с лавиной атомарного водорода. Пологий участок на профиле температуры отсутствует. Однако при уменьшении начальной температуры до $T_0 = 850$ К пологий участок, соответствующий отсутствию накопления атомарного водорода, формируется в обоих случаях, как при добавлении пропилена, так и без него. Кинетический анализ показывает, что при $T_0 = 850$ К обрыв цепей и убыль атомарного водорода идут активно на фоне снижения скоростей реакций разветвления цепей даже в смеси без добавки пропилена, в том числе в ходе реакций с участием радикала HO_2 . Как следствие, добавление пропилена не приводит к заметным изменениям ни в скорости реакций обрыва цепей, ни в задержке самовоспламенения.

При повышении начальной температуры до 1200–1400 К эффект ингибирования снижается по другой причине: элементарные химические реакции, обеспечивающие разветвление цепей, явно доминируют по скорости над реакциями обрыва цепей. Добавка пропилена кардинально ситуацию не изменяет.

Решение задачи о нормальной скорости горения показало, что добавка 1% пропилена оказывает ингибирующее действие в случае богатой смеси (50% водорода), незначительный эффект в случае стехиометрической смеси и промотирующее действие в случае бедной (15% водорода). Качественно результат находится в согласии с опытными и расчетными данными из работ [9, 23], где сильное ингибирование горения небольшими добавками углеводородов наблюдалось только для богатых смесей водорода с воздухом.

Ингибирующее действие добавок углеводородов на скорость горения богатых водородно-воздушных смесей объяснялось подавлением радикала OH в низкотемпературной области пламени [23]. Наши расчеты для волны нормального горения в богатой смеси с 50% водорода, для которой получено заметное снижение скорости горения при добавке пропилена, казалось бы, подтверж-

дают этот механизм. Однако аналогичные расчеты, выполненные для стехиометрической смеси, показали, что и в этом случае добавка 1% пропилена эффективно подавляет радикал OH в области низких температур волны горения, хотя скорость горения снижается незначительно. Можно предположить, что сильный прирост скорости выделения тепла, наблюдаемый в высокотемпературной зоне волны горения при добавке пропилена к стехиометрической смеси, компенсирует эффект снижения концентрации радикала OH . Таким образом, нужны дальнейшие исследования.

При решении задачи о зажигании накаливаемой проволокой водородовоздушных смесей при атмосферном давлении также не обнаружено эффекта ингибирования процесса при добавке 1% пропилена. Условия зажигания, выраженные с помощью критического числа Нуссельта, оказались нечувствительными ни к добавке пропилена, ни к содержанию водорода в смеси. Хотя при добавке пропилена процесс формирования очага неограниченного роста температуры вблизи поверхности проволоки замедляется, на условиях зажигания, определяемых температурой и скоростью натекающего газового потока, а также температурой нагретой проволоки, это практически не сказывается.

Отсутствие влияния добавки пропилена на зажигание водородовоздушных смесей нагретой проволокой объясняется особыми условиями процесса, когда развитие химической реакции протекает в газе вблизи нагретой проволоки при постоянном оттоке тепла. Зажигание происходит, когда тепло, выделившееся в ходе реакции, компенсирует тепло, уносимое за счет конвекции. При этом время развития химических реакций, выделяющих тепло, для процесса зажигания не существенно. Но добавка пропилена фактически может оказать влияние лишь на время задержки.

ВЫВОДЫ

1. Представлены решения трех задач, которые демонстрируют влияние добавки 1% пропилена на воспламенение в реакторе постоянного объема, скорость нормального горения и зажигание нагретой проволокой бедной, стехиометрической и богатой смесей кислорода с воздухом.

2. Показано, что ингибирующее действие добавки, которое выражается в значительном уве-

личении задержки воспламенения и почти двукратном снижении скорости нормального горения, имеет место при начальной температуре 1000 К независимо от содержания водорода в смеси в задаче о воспламенении и для богатой смеси в задаче о горении. Механизм ингибирования, связанный с обрывом цепных разветвленных реакций за счет присоединения атомарного водорода к молекулам пропилена и продуктов его превращения, подтвержден кинетическим анализом.

3. Ингибирующее действие добавки пропилена заметно ослабляется по мере снижения начальной температуры в задаче о воспламенении от 1000 К до 850 К, а также по мере роста начальной температуры до 1400 К независимо от содержания водорода в смеси. При температуре 800 К добавка не ингибирует процесс воспламенения.

4. В задаче о скорости горения при переходе от богатой к стехиометрической смеси ингибирующее действие добавки пропилена сильно ослабляется, а в случае бедной смеси добавка пропилена даже промотирует горение. Предложенный в литературе механизм ингибирования горения добавкой пропилена, включающий подавление гидроксила в области небольших температур, не нашел подтверждения в наших расчетах. Подавление гидроксила наблюдается при горении как богатой, так и стехиометрической смесей, однако в последнем случае скорость горения снижается всего на 10%.

5. Критические условия зажигания водородовоздушных смесей нагретой проволокой фактически не зависят от наличия добавки 1% пропилена. Изменение содержания водорода в смеси не оказывает влияния на зажигание.

Авторы выражают искреннюю благодарность И.С. Гордополовой (ИСМАН им. Мержанова) за конструктивное обсуждение проблемы.

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азатян В.В. Цепные реакции горения, взрыва и детонации в газах. Химические методы управления. М.: Изд-во РАН, 2020.

2. Азатян В.В. Цепные реакции в процессах горения, взрыва и детонации газов. Черногловка: Изд-во РАН, 2017.
3. Бунев В.А., Большова Т.А., Бабкин В.С. // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 3. С. 3. <https://doi.org/10.15372/FGV20160301>
4. Азатян В.В., Борисов А.А., Мержанов А.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 1. С. 3.
5. Азатян В.В., Медведев С.Н., Фролов С.М. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 4. С. 56.
6. Смирнов Н.Н., Никитин В.Ф., Михальченко Е.В., Стамов Л.И. // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58. № 5. С. 64. <https://doi.org/10.15372/FGV20220508>
7. Smirnov N.N., Azatyan V.V., Nikitin V.F. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 49. P. 1315. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.085>
8. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гордолова И.С., Абрамов С.К., Пилюян А.А. // ДАН. 2007. Т. 415. № 2. С. 210.
9. Замащиков В.В., Бунев В.А. // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 4. С. 15.
10. Беляев А.А., Ермолаев Б.С., Гордолова И.С. // Горение и взрыв. 2024. Т. 17. № 1. С. 27. <https://doi.org/10.30826/CE24170103>
11. ANSYS Academic Research CFD. CHEMKIN-Pro 15112. San Diego, CA, USA: Reaction Design, 2011. CK-TUT-10112-1112-UG-1
12. Беляев А.А., Ермолаев Б.С. // Горение и взрыв. 2022. Т. 15. № 3. С. 3. <https://doi.org/10.30826/CE>
13. NUIGMech1.1. National University of Ireland Galway, 2020. <https://www.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>
14. Арутюнов В.С., Арутюнов А.В., Беляев А.А., Трошин К.Я. // Успехи химии. 2022. Т. 92. № 7. RCR5084. <https://doi.org/10.59761/RCR5084>
15. Паланкоева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 7. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22060097>
16. Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110024>
17. Momtchiloff I.N., Taback E.D., Buswell R.F. // Proc. Combust. Inst. 1963. V. 9. P. 220.
18. Slack M., Grillo A. NASA Report CR-2896, 1977.
19. Азатян В.В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 291. <https://doi.org/10.31857/S0453881120030041>
20. Dahoe A.E. // J. Loss Prevent. Proc. Ind. 2005. V. 18. № 3. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.jlpr.2005.03.007>
21. Гельфанд Б.Е., Попов О.Е., Чайванов Б.Б. Водород: параметры горения и взрыва. М.: Физматлит, 2008.
22. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 12. С. 48. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23120130>
23. Bunev A.V., Babkin V.S. // Mendeleev Commun. 2006. V. 16. № 2. P. 104. <https://doi.org/10.1070/MC2006v016n02ABEH002270>
24. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 8. С. 68. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23080113>
25. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1939. Т. 9. Вып. 12. С. 1530.
26. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
27. Boeck L.R., Meijers M., Kink A., Mevel R., Shepherd J.E. // Combust. and Flame. 2017. V. 185. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.07.007>
28. Кутателадзе С.С. Теплопередача и гидродинамическое сопротивление. М.: Энергоатомиздат, 1990.

FEATURES OF THE INHIBITION OF HYDROGEN–AIR MIXTURES BY PROPYLENE ADDITIVE

A.A. Belyaev^{1*}, B.S. Ermolaev¹

¹ *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: belyaevIHF@yandex.ru

Small additions of hydrocarbons, such as propylene, which are widely studied as combustion and explosion inhibitors of hydrogen–air mixtures, are very specific objects. The known mechanism of the inhibitory effect of these additives is associated with the intensification of the termination of branching chains due to the addition of hydrogen atoms; but also such conditions exist in which these compounds, instead of inhibiting, have a neutral and even promoting effect. Such conditions, as well as the reasons leading to the fact that inhibition is practically absent, have not yet been studied. This article shows the results of numerical modeling, which make it possible to more fully outline the range of conditions where the addition of propylene practically does not inhibit hydrogen–air mixtures and outline possible reasons for this effect. Calculations were carried out with the detailed kinetic mechanism of chemical reactions NUIGMech 1.1 (2020). The objects of the study were three air mixtures containing hydrogen in amounts of 15, 29.6 and 50 vol. % (lean, stoichiometric and rich mixture, respectively) without additives and with 1% addition of propylene.

Keywords: hydrogen–air mixtures, propylene, inhibition, self-ignition, laminar flame, ignition by a heated surface.

REFERENCES

1. V.V. Azatyan, *Chain reactions of combustion, explosion and detonation in gases. Chemical control methods* (RAS Publ., Moscow, 2020) [in Russian].
2. V.V. Azatyan, *Chain reactions in the processes of combustion, explosion and detonation of gases* (RAS Publ., Chernogolovka, 2017) [in Russian].
3. V.A. Bunev, T.A. Bolshova, V.S. Babkin, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **52** (3), 255 (2016). <https://doi.org/10.1134/S0010508216030011>
4. V.V. Azatyan, A.A. Borisov, A.G. Merzhanov, V.I. Kalachev, V.V. Masalova, A.E. Mailkov, K.Ya. Troshin, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **41** (1), 1, (2005).
5. V.V. Azatyan, S.N. Medvedev, S.M. Frolov, *Russian Journal of Physical Chemistry B* **4** (2), 300 (2010). <https://doi.org/10.1134/S199079311002017X>
6. N.N. Smirnov, V.F. Nikitin, E.V. Mikhachenko, L.I. Stamov, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **58** (5), 564 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0010508222050082>
7. N.N. Smirnov, V.V. Azatyan, V.F. Nikitin, E.V. Mikhachenko, M.N. Smirnova, L.I. Stamov, V.V. Tyurenkova, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **49**, 1315 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.085>
8. V.V. Azatyan, D.I. Baklanov, I.S. Gordopolova, S.K. Abramov, A.A. Piloyan, *The Proc. the Russ. Acad. of Sci.*, **415** (2), 210 (2007).
9. V.V. Zamashchikov, V.A. Bunev, *Combustion, Explosion and Shock Waves*, **37** (4), 378 (2001).
10. A.A. Belyaev, B.S. Ermolaev, I.S. Gordopolova, *Goren' I Vzryv*, **17** (1), 27 (2024). <https://doi.org/10.30826/CE24170103>
11. ANSYS Academic Research CFD. CHEMKIN-Pro 15112. San Diego, CA, USA: Reaction Design, 2011. CK-TUT-10112-1112-UG-1.
12. A.A. Belyaev, B.S. Ermolaev, *Goren' I Vzryv*, **15** (3), 3 (2022). <https://doi.org/10.30826/CE>
13. NUIGMech1.1. National University of Ireland Galway, 2020. <https://www.universityofgalway.ie/combustion-chemistrycentre/mechanismdownloads/>
14. V.S. Arutyunov, A.V. Arutyunov, A.A. Belyaev, K.Ya. Troshin, *Russ. Chem. Rev.*, **92** (7), RCR5084 (2023). <https://doi.org/10.59761/RCR5084>
15. A.S. Palankoeva, A.A. Belyaev, V.S. Arutyunov, *Russian Journal of Physical Chemistry B* **16** (3), 399 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122030204>
16. S.D. Arsentev, L.A. Tavadyan, M.G. Bryukov, A.S. Palankoeva, A.A. Belyaev, V.S. Arutyunov, *Russian Journal of Physical Chemistry B* **16** (6), 1019 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122060021>
17. I.N. Momtchiloff, E.D. Taback, R.F. Buswell, *Proc. Comb. Inst.*, **9**, 220 (1963).
18. M. Slack, A. Grillo, *Investigation of hydrogen–air ignition sensitized by nitric oxide and by nitrogen oxide*, NASA Report CR-2896 (1977).
19. V.V. Azatyan, *Kinetics and Catalysis*, **61** (3), 736, (2020). <https://doi.org/10.1134/S0023158420030039>
20. A.E. Dahoe, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **18** (3), 152 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2005.03.007>
21. B.E. Gel'fand, O.E. Popov, B.B. Chayvanov, *Hydrogen: combustion and explosion parameters* (Fizmatlit, Moscow, 2008) [in Russian].
22. A.M. Tereza, G.L. Agafonov, E.K. Anderzhanov, A.S. Betev, S.P. Medvedev, V.N. Mikhalkin, S.V. Khomik,

- T.T. Cherepanova, Russian Journal of Physical Chemistry B **17** (6), 1294 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060246>
23. V.A. Bunev, V.S. Babkin, Mendelev Commun., **16** (2), 104 (2006).
<https://doi.org/10.1070/MC2006v016n02ABEH002270>
24. A.M. Tereza, G.L. Agafonov, E.K. Anderzhanov, A.S. Betev, S.P. Medvedev, S.V. Khomik, T.T. Cherepanova, Russian Journal of Physical Chemistry B **17** (4), 974 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040309>
25. Ya. B. Zel'dovich, JETP, **9** (12), 1530 (1939).
26. Ya.B. Zel'dovich, G.I. Barenblatt, V.B. Librovich, G.M. Makhviladze, *The mathematical theory of combustion and explosions* (Nauka, Moscow, 1980) [in Russian].
27. L.R. Boeck, M. Meijers, A. Kink, R. Mevel, J.E. Shepherd, Combustion and Flame, **185**, 265 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.07.007>
28. S.S. Kutateladze, *Heat transfer and hydrodynamic resistance* (Energoatomizdat, Moscow, 1990) [in Russian].