

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ $\text{CO}_2$ И $\text{H}_2\text{O}$ НА ХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ БЕДНЫХ И БОГАТЫХ МЕТАНОВОЗДУШНЫХ ПЛАМЕН ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

А. Матинья, Ж.-Л. Дельфо, Л. Пилье, К. Вовель

Институт горения, аэротермических исследований, реакционной способности и окружающей среды  
45071 Орлеан, Франция, pillier@cnrs-orleans.fr

Изучалось влияние добавок  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на бедные и богатые ламинарные пламена перемешанных смесей  $\text{CH}_4$  с воздухом. Экспериментально и численно исследовано шесть пламен, стабилизированных на плоской горелке при атмосферном давлении: бедные (эквивалентное соотношение  $\phi = 0.7$ ) и богатые ( $\phi = 1.4$ ) пламена смесей  $\text{CH}_4$ —воздух,  $\text{CH}_4$ — $\text{CO}_2$ —воздух и  $\text{CH}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ —воздух. Отношения  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]$  и  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_4]$  поддерживали равными 0.4 для всех пламен. Профили концентраций компонентов измерялись с помощью газовой хроматографии и фурье-преобразования инфракрасного спектра образцов газа, отобранных вдоль вертикальной оси кварцевым микропробоотборником. Структура пламени вычислялась с помощью кода ChemkinII/Premix. Для вычисления скоростей пламени и концентрационных профилей были использованы четыре детальных механизма: GRI-Mech 3.0, Dagaut, UCSD и GDFkin®3.0.

Ключевые слова: метановоздушные пламена, химическая структура, добавки  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , атмосферное давление.

### ВВЕДЕНИЕ

Рециркуляция выхлопных газов является одним из наиболее эффективных современных способов сокращения эмиссии оксидов азота  $\text{NO}_x$  двигателями. Принцип заключается в подаче части выхлопных газов двигателя обратно в цилиндры. При перемешивании входящего воздуха с частью выхлопных газов происходит разбавление смеси инертным газом, уменьшение адиабатической температуры пламени и эмиссии  $\text{NO}_x$  в результате снижения скорости образования «тепловых» оксидов  $\text{NO}_x$ . Выхлопной газ состоит в основном из  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ . Исследование влияния рециркуляции выхлопных газов на химию горения обычно проводилось путем добавления имитатора выхлопного газа, состоящего из смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  [1–3], хотя в реальном выхлопном газе присутствует вода в больших концентрациях. Работ по влиянию добавок воды немного, поскольку, как правило, имеются трудности в добавлении паров воды в экспериментальный сосуд.

В работах [4, 5] исследовалось влияние добавок  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в бедные гомогенные смеси метана с воздухом (по отдельности

и в комбинации) на уменьшение концентрации  $\text{NO}_x$ , снижение ламинарных скоростей распространения пламени и на гашение. Было показано, что добавление  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  снижает эмиссию  $\text{NO}_x$  и тем больше, чем выше значение эквивалентного соотношения. Наличие  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в топливной смеси приводит к уменьшению нормальной скорости распространения пламени и степени его растяжения при гашении. В работе [6] изучалось влияние добавок  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на промежуточные углеводородные компоненты в богатом пламени  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ . Авторы [6] пришли к заключению, что образование большого количества гидроксильного радикала ответственно за уменьшение концентраций промежуточных углеводородных компонентов в пламени смесей с добавками. В работах [7, 8] проведено численное исследование влияния добавок воды на диффузионное пламя  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ .

В предыдущей работе [9] нами было экспериментально и численно исследовано влияние добавок  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  на химическую структуру пламени бедных гомогенных смесей  $\text{CH}_4$  с воздухом (эквивалентное соотношение  $\phi = 0.7$ ). Целью было связать потенциальное использование биогаза, генерируемого биомассой, с сокращением образования  $\text{NO}_x$ . Поскольку присутствие  $\text{CO}_2$  в биогазе снижает

A. Matynia, J.-L. Delfau, L. Pillier, C. Vovelle.  
ICARE — Institut de Combustion, Aérothermique,  
Réactivité, Environnement — UPR CNRS 3021 1C, 45071  
Orléans Cedex 2, France.

Т а б л и ц а 1

Начальные условия для бедных и богатых пламен  $\text{CH}_4$ —воздух,  $\text{CH}_4$ — $\text{CO}_2$ —воздух и  $\text{CH}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ —воздух  
( $p = 1$  атм,  $T_0 = 298$  К)

Пламена	Молярная доля				$\phi$	Массовый расход, $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$
	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	воздух		
1а $\text{CH}_4$ —воздух	0.0683	—	—	0.9317	0.7	0.0240
2а $\text{CH}_4$ — $\text{CO}_2$ —воздух	0.0665	0.0266	—	0.9069	0.7	0.0192
3а $\text{CH}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ —воздух	0.0665	—	0.0266	0.9069	0.7	0.0186
1б $\text{CH}_4$ —воздух	0.1279	—	—	0.8721	1.4	0.0234
2б $\text{CH}_4$ — $\text{CO}_2$ —воздух	0.1217	0.0487	—	0.8296	1.4	0.0103
3б $\text{CH}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ —воздух	0.1217	—	0.0487	0.8296	1.4	0.0163

скорость горения и, следовательно, эффективность преобразования энергии, добавление  $\text{H}_2$  рассматривалось в качестве пути увеличения скорости горения и ограничения негативного влияния добавок  $\text{CO}_2$ . Отношение  $[\text{CO}_2/\text{CH}_4]$  составляло 0.4. При исследовании влияния добавок  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на химическую структуру стабилизированного при атмосферном давлении пламени бедных и богатых гомогенных смесей  $\text{CH}_4$ /воздух это значение отношения сохранялось тем же. Концентрации компонентов определялись методами газовой хроматографии (ГХ) и фурье-преобразования инфракрасного спектра (ФПИС). Моделирование структуры пламени выполнялось с помощью кода ChemkinII/PreMix и четырех детальных механизмов горения [10–13].

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментально и численно было исследовано шесть пламен гомогенных смесей, стабилизированных на плоской горелке при атмосферном давлении: три бедных пламени с постоянным эквивалентным соотношением  $\phi = 0.7$ :  $\text{CH}_4$ —воздух (пламя 1а),  $\text{CH}_4$ — $\text{CO}_2$ —воздух (пламя 2а),  $\text{CH}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ —воздух (пламя 3а), и три богатых пламени с постоянным эквивалентным соотношением  $\phi = 1.4$ :  $\text{CH}_4$ —воздух (пламя 1б),  $\text{CH}_4$ — $\text{CO}_2$ —воздух (пламя 2б),  $\text{CH}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ —воздух (пламя 3б). Отношения  $[\text{CO}_2]/[\text{CH}_4]$  и  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CH}_4]$  поддержива-

лись равными 0.4 в обеих сериях экспериментов. Горелка была изготовлена в виде бронзового диска с отверстиями диаметром 0.7 мм, просверленными в круге диаметром 4.0 см. На расстоянии 1 см от поверхности горелки помещалась перфорированная пластина для уменьшения теплообмена между пламенем и горелкой и стабилизации пламени. Перед поступлением в горелку чистые газы  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , подаваемые из баллонов, смешивались с воздухом. Для добавления воды использовался перистальтический насос, поступающая вода затем испарялась и смешивалась с  $\text{CH}_4$  и воздухом. Для предотвращения конденсации воды горелка и трубки нагревались. В табл. 1 перечислены начальные условия для шести исследованных пламен.

Образцы газов отбирались вдоль оси симметрии пламени пробоотборником в виде кварцевой трубки диаметром 0.5 см с коническим наконечником. В вершине конуса просверлено отверстие диаметром 0.1 мм. Образцы газов анализировались методом ГХ или ФПИС. Для газовой хроматографии образцы газа, отобранные из фронта пламени, накапливались в пирексной колбе при низком давлении ( $\leq 2.0$  кПа) и перед инъекцией в хроматограф сжимались поршнем до 53 кПа. При использовании метода ФПИС образцы газов отбирались непосредственно в ячейку ФПИС при давлении 3.3 кПа. Частицы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  анализировались

на хроматографе. Концентрацию формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$  измеряли методом ФПИС. Использовались два варианта ГХ. Первый из них был с теплопроводящим детектором и пламеионизационным детектором с двумя капиллярными колонками: Pogarplot Q и молекулярные сита (MS5A). Во втором варианте хроматограф был снабжен пламеионизационным детектором и применялся для разделения пиков  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2$  на колонке  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ . Гелий использовался в качестве носителя для всех анализируемых компонентов, за исключением водорода, концентрацию которого измеряли с азотом в качестве носителя для увеличения чувствительности детектора. Калибровка проводилась газовыми смесями известного состава. Точность составляла  $\pm 5\%$  для исходных компонентов и углеводородов  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_2$ ,  $\pm 10\%$  для  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\pm 20\%$  для  $\text{CH}_2\text{O}$ . Эти отклонения соответствуют ошибкам, обусловленным как измерениями давления отобранных образцов газа, так и воспроизводимостью методов ГХ или ФПИС.

Температура продуктов горения измерялась термопарой Pt-Pt/10%Rh из тонких проволочек диаметром 50 мкм, расположенных параллельно поверхности горелки и покрытых составом  $\text{BeO}-\text{Y}_2\text{O}_3$  для уменьшения каталитического эффекта [14]. Для компенсации радиационных тепловых потерь измеренные значения температуры увеличивали на 12%. Такая величина поправки была определена в предыдущих экспериментах [15], в которых тепловые потери измеряли электрическим компенсационным методом [16]. Визуальные наблюдения показали, что помещение термопары в светящуюся зону фронта вызывает заметную его деформацию. Поэтому для измерения температуры в зоне пламени зонд для отбора проб использовался в качестве пневматического устройства, измеряющего температуру путем определения скорости натекания газа в известный объем в различных точках пламени. Такая техника использовалась ранее в работе [17], в которой приведены детали этого метода.

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Для моделирования структуры пламени использовались коды Chemkin II [18] и Premix [19]. Для вычисления нормальной скорости распространения пламени, температурного и концентрационных профилей применяли четыре детальных кинетических механизма. Механизм GRI-Mech 3.0 [10] включает 53 частицы и 325

обратимых реакций, механизм Dagaut [11] — 54 компонента и 281 реакцию (277 обратимых и 4 необратимые), версия механизма UCSD [12] — 40 частиц (вплоть до  $\text{C}_3$ ) и 175 обратимых реакций, механизм GDFkin®3.0 [13] — 121 частицу и 884 обратимые реакции. Механизмы GRI-Mech 3.0 и GDFkin®3.0 имеют собственные кинетические субмеханизмы для  $\text{NO}_x$ , в то время как механизм UCSD и версия механизма Dagaut не включают реакций с участием  $\text{NO}_x$ .

Термодинамические и транспортные данные были заимствованы без каких-либо изменений из соответствующих механизмов. Моделирование проводилось в двух вариантах с опциями BURN и FREE. В обоих случаях для профилей концентраций компонентов получены очень близкие результаты. Хотя дополнительная информация для скорости распространения пламени и адиабатической температуры была получена с опцией FREE, все численные результаты, представленные здесь, относятся к моделированию свободно распространяющегося пламени с заданным экспериментальным профилем температуры в качестве стартовой оценки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Влияние $\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$ на профили концентраций

На рис. 1 и 2 показаны профили температур, используемые в качестве исходных данных для моделирования структуры бедного и богатого пламен с помощью кода Premix. При добавлении  $\text{CO}_2$  в свежую смесь оба пламени сдвигаются вниз по потоку. Добавление  $\text{H}_2\text{O}$  в богатые смеси приводит к такому же сдвигу, в то время как на положении пламени бедной смеси это не сказывается.

В табл. 2–4 представлены измеренные и вычисленные молярные доли компонентов в случае горения бедных смесей, в табл. 5–7 — богатых смесей. В этих таблицах  $X_{i,med} = X_{i0} + (X_{i,f} - X_{i0})/2$ , где  $X_{i0}$  — молярная доля компонента на поверхности горелки,  $X_{i,f}$  — молярная доля компонента в продуктах горения. В данной работе концентрация  $X_{i,f}$  всегда измерялась на расстоянии  $z = 0.3$  см выше поверхности горелки. Положение центральной части концентрационного градиента ( $X_{i,med}$ ) рассматривалось также в качестве контроля точности результатов численного моделирования для исходных реагентов и конечных продуктов. Максимумы молярной доли ( $X_{i,max}$ ) и

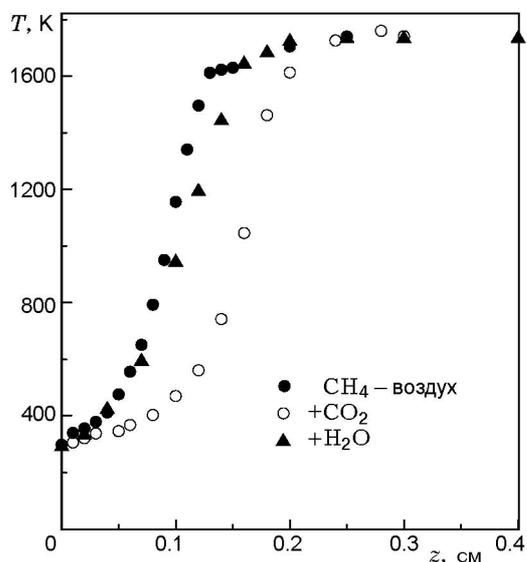


Рис. 1. Профили температур, используемые в качестве исходных данных при численном моделировании структуры бедного пламени ( $\phi = 0.7$ )

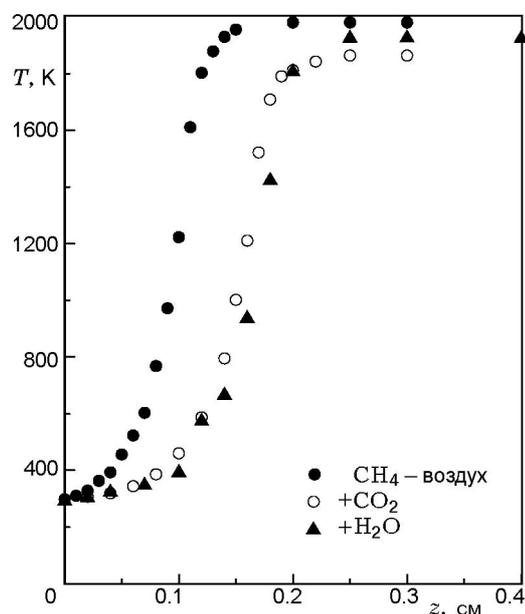


Рис. 2. Профили температур, используемые в качестве исходных данных при численном моделировании структуры богатого пламени ( $\phi = 1.4$ )

Таблица 2

Измеренные и вычисленные молярные доли компонентов в пламени 1а ( $\text{CH}_4$ —воздух,  $\phi = 0.7$ )

Молярная доля $X$ на расстоянии $z$	Эксперимент	GRI	UCSD	Dagaut	GDFkin
$\text{CH}_4$ $X_i(z=0)$	$6.28 \cdot 10^{-2}$	$6.80 \cdot 10^{-2}$	$6.65 \cdot 10^{-2}$	$6.79 \cdot 10^{-2}$	$6.79 \cdot 10^{-2}$
$z(X_i = X_{i,med}), \text{cm}$	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08
$\text{O}_2$ $X_{i,0}(z=0)$	$1.84 \cdot 10^{-1}$	$1.95 \cdot 10^{-1}$	$1.94 \cdot 10^{-1}$	$1.95 \cdot 10^{-1}$	$1.95 \cdot 10^{-1}$
$X_{i,f}(z=0.3 \text{ cm})$	$6.36 \cdot 10^{-2}$	$6.02 \cdot 10^{-2}$	$6.00 \cdot 10^{-2}$	$6.03 \cdot 10^{-2}$	$6.00 \cdot 10^{-2}$
$z(X_i = X_{i,med}), \text{cm}$	0.10	0.09	0.08	0.10	0.09
$\text{CO}_2$ $X_{i,f}(z=0.3 \text{ cm})$	$6.56 \cdot 10^{-2}$	$6.63 \cdot 10^{-2}$	$6.58 \cdot 10^{-2}$	$6.60 \cdot 10^{-2}$	$6.61 \cdot 10^{-2}$
$z(X_i = X_{i,med}), \text{cm}$	0.12	0.11	0.10	0.11	0.11
$\text{H}_2\text{O}$ $X_{i,f}(z=0.3 \text{ cm})$	$1.47 \cdot 10^{-1}$	$1.34 \cdot 10^{-1}$	$1.33 \cdot 10^{-1}$	$1.33 \cdot 10^{-1}$	$1.33 \cdot 10^{-1}$
$z(X_i = X_{i,med}), \text{cm}$	0.11	0.08	0.08	0.09	0.08
$\text{CO}$ $X_{i,max}$	$1.80 \cdot 10^{-2}$	$2.25 \cdot 10^{-2}$	$2.27 \cdot 10^{-2}$	$2.07 \cdot 10^{-2}$	$2.10 \cdot 10^{-2}$
$z(X_i = X_{i,max}), \text{cm}$	0.12	0.11	0.10	0.11	0.11
$\text{H}_2$ $X_{i,max}$	$5.05 \cdot 10^{-3}$	$4.81 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$4.39 \cdot 10^{-3}$	$4.23 \cdot 10^{-3}$
$z(X_i = X_{i,max}), \text{cm}$	0.11	0.10	0.10	0.11	0.11
$\text{C}_2\text{H}_6$ $X_{i,max}$	$4.22 \cdot 10^{-4}$	$3.75 \cdot 10^{-4}$	$6.79 \cdot 10^{-4}$	$7.65 \cdot 10^{-4}$	$8.33 \cdot 10^{-4}$
$z(X_i = X_{i,max}), \text{cm}$	0.11	0.09	0.08	0.10	0.09
$\text{C}_2\text{H}_4$ $X_{i,max}$	$2.31 \cdot 10^{-4}$	$1.96 \cdot 10^{-4}$	$4.83 \cdot 10^{-4}$	$5.00 \cdot 10^{-4}$	$5.51 \cdot 10^{-4}$
$z(X_i = X_{i,max}), \text{cm}$	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10
$\text{C}_2\text{H}_2$ $X_{i,max}$	$3.54 \cdot 10^{-5}$	$8.59 \cdot 10^{-6}$	$2.17 \cdot 10^{-5}$	$3.43 \cdot 10^{-5}$	$3.11 \cdot 10^{-5}$
$z(X_i = X_{i,max}), \text{cm}$	0.12	0.10	0.09	0.11	0.11
$\text{NO}$ $X_{i,f}(z=0.3 \text{ cm})$	—	$5.12 \cdot 10^{-6}$	—	—	$4.94 \cdot 10^{-6}$
$z(X_i = X_{i,med}), \text{cm}$	—	0.12	—	—	0.12

Таблица 3

Измеренные и вычисленные молярные доли компонентов в пламени 2а (CH<sub>4</sub>—CO<sub>2</sub>—воздух,  $\phi = 0.7$ )

Молярная доля $X$ на расстоянии $z$		Эксперимент	GRI	UCSD	Dagaut	GDFkin
CH <sub>4</sub>	$X_i (z = 0)$	$6.34 \cdot 10^{-2}$	$6.59 \cdot 10^{-2}$	$6.61 \cdot 10^{-2}$	$6.60 \cdot 10^{-2}$	$6.57 \cdot 10^{-2}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.13	0.13	0.12	0.14	0.14
O <sub>2</sub>	$X_{i,0} (z = 0)$	$1.80 \cdot 10^{-1}$	$1.90 \cdot 10^{-1}$	$1.90 \cdot 10^{-1}$	$1.90 \cdot 10^{-1}$	$1.90 \cdot 10^{-1}$
	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	$6.45 \cdot 10^{-2}$	$5.87 \cdot 10^{-2}$	$5.90 \cdot 10^{-2}$	$5.85 \cdot 10^{-2}$	$5.96 \cdot 10^{-2}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.14	0.14	0.14	0.15	0.16
CO <sub>2</sub>	$X_{i,0} (z = 0)$	$2.74 \cdot 10^{-2}$	$2.67 \cdot 10^{-2}$	$2.67 \cdot 10^{-2}$	$2.67 \cdot 10^{-2}$	$2.67 \cdot 10^{-2}$
	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	$9.39 \cdot 10^{-2}$	$9.06 \cdot 10^{-2}$	$8.94 \cdot 10^{-2}$	$9.05 \cdot 10^{-2}$	$8.96 \cdot 10^{-2}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.15	0.16	0.15	0.17	0.17
H <sub>2</sub> O	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	$1.47 \cdot 10^{-1}$	$1.30 \cdot 10^{-1}$	$1.30 \cdot 10^{-1}$	$1.30 \cdot 10^{-1}$	$1.29 \cdot 10^{-1}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.14	0.13	0.13	0.14	0.15
CO	$X_{i,max}$	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$2.08 \cdot 10^{-2}$	$2.16 \cdot 10^{-2}$	$1.92 \cdot 10^{-2}$	$1.91 \cdot 10^{-2}$
	$z (X_i = X_{i,max}), \text{ см}$	0.15	0.16	0.16	0.17	0.18
H <sub>2</sub>	$X_{i,max}$	$2.82 \cdot 10^{-3}$	$4.13 \cdot 10^{-3}$	$3.60 \cdot 10^{-3}$	$3.79 \cdot 10^{-3}$	$3.55 \cdot 10^{-3}$
	$z (X_i = X_{i,max}), \text{ см}$	0.18	0.15	0.15	0.16	0.17
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$X_{i,max}$	$3.23 \cdot 10^{-4}$	$3.47 \cdot 10^{-4}$	$6.35 \cdot 10^{-4}$	$7.06 \cdot 10^{-4}$	$7.53 \cdot 10^{-4}$
	$z (X_i = X_{i,max}), \text{ см}$	0.15	0.14	0.13	0.15	0.16
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$X_{i,max}$	$1.80 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$	$4.68 \cdot 10^{-4}$	$4.85 \cdot 10^{-4}$	$5.27 \cdot 10^{-4}$
	$z (X_i = X_{i,max}), \text{ см}$	0.15	0.15	0.14	0.16	0.17
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$X_{i,max}$	$2.48 \cdot 10^{-5}$	$7.93 \cdot 10^{-6}$	$2.03 \cdot 10^{-5}$	$3.06 \cdot 10^{-5}$	$2.62 \cdot 10^{-5}$
	$z (X_i = X_{i,max}), \text{ см}$	0.15	0.16	0.15	0.17	0.18
NO	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	—	$3.57 \cdot 10^{-6}$	—	—	$3.63 \cdot 10^{-6}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	—	0.167	—	—	0.17

их положение во фронте пламени ( $z$ ) служили сравнительным критерием для промежуточных частиц.

**Бедные пламена.** В случае горения бедных смесей четыре механизма дают близкие друг другу и согласующиеся с экспериментом профили концентраций реагентов CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> и конечных продуктов CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Главными промежуточными частицами в бедном пламени являются CO и H<sub>2</sub>; их максимумы молярных концентраций, вычисленные по этим же механизмам, также примерно близки и приемлемо согласуются с экспериментом. Для CO экспериментальное соотношение  $X_{CO,max}$  (пламя 1а)  $>$   $X_{CO,max}$  (пламя 2а)  $>$   $X_{CO,max}$  (пламя 3а) также воспроизводится четырьмя механизмами. Добавление CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O сокращает экспериментальный максимум концентрации H<sub>2</sub> в метановоздушном пламени, но максимум, измеренный в пламени 3а, больше, чем в пламени смеси 2а. Результаты вычислений по четырем

механизмам аналогичны.

Концентрации промежуточных частиц C<sub>2</sub> в этих пламенах невелики и отличаются некоторым разбросом вычисленных значений. Механизм GRI-Mech 3.0 с удовлетворительной точностью определяет максимальные концентрации C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> во всех бедных пламенах, но явно занижает максимальные концентрации C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Механизмы Dagaut, UCSD и GDFkin®3.0 завышают максимальные молярные доли C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, однако лучше согласуются с экспериментальными значениями для C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Молярные доли NO, вычисленные для каждого пламени по механизмам GRI-Mech 3.0 и GDFkin®3.0, примерно одинаковы в продуктах горения. Из табл. 2–4 видно, что добавление CO<sub>2</sub> уменьшает молярную долю NO на 28 %, а добавление H<sub>2</sub>O — на 23 %.

Что касается положения на оси  $z$  максимальных градиентов концентрации (для исходных компонентов и конечных продуктов) или

Таблица 4

Измеренные и вычисленные молярные доли компонентов в пламени 3а (CH<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O—воздух,  $\phi = 0.7$ )

Молярная доля $X$ на расстоянии $z$		Эксперимент	GRI	UCSD	Dagaut	GDFkin
CH <sub>4</sub>	$X_i (z = 0)$	$6.05 \cdot 10^{-2}$	$6.39 \cdot 10^{-2}$	$6.41 \cdot 10^{-2}$	$6.37 \cdot 10^{-2}$	$6.40 \cdot 10^{-2}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09
O <sub>2</sub>	$X_{i,0} (z = 0)$	$1.64 \cdot 10^{-1}$	$1.89 \cdot 10^{-1}$	$1.89 \cdot 10^{-1}$	$1.89 \cdot 10^{-1}$	$1.89 \cdot 10^{-1}$
	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	$6.39 \cdot 10^{-2}$	$5.90 \cdot 10^{-2}$	$5.89 \cdot 10^{-2}$	$5.90 \cdot 10^{-2}$	$5.87 \cdot 10^{-2}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10
CO <sub>2</sub>	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	$6.44 \cdot 10^{-2}$	$6.46 \cdot 10^{-2}$	$6.44 \cdot 10^{-2}$	$6.44 \cdot 10^{-2}$	$6.47 \cdot 10^{-2}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.12	0.11	0.11	0.12	0.12
H <sub>2</sub> O	$X_{i,0} (z = 0)$	$3.21 \cdot 10^{-2}$	$2.98 \cdot 10^{-2}$	$2.95 \cdot 10^{-2}$	$3.02 \cdot 10^{-2}$	$2.95 \cdot 10^{-2}$
	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	$1.53 \cdot 10^{-1}$	$1.57 \cdot 10^{-1}$	$1.57 \cdot 10^{-1}$	$1.57 \cdot 10^{-1}$	$1.57 \cdot 10^{-1}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.11	0.09	0.09	0.10	0.09
CO	$X_{i,max}$	$1.33 \cdot 10^{-2}$	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$2.09 \cdot 10^{-2}$	$1.84 \cdot 10^{-2}$	$1.87 \cdot 10^{-2}$
	$z (X_i = X_{i,max}), \text{ см}$	0.14	0.12	0.11	0.12	0.12
H <sub>2</sub>	$X_{i,max}$	$3.14 \cdot 10^{-3}$	$4.32 \cdot 10^{-3}$	$3.86 \cdot 10^{-3}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$3.86 \cdot 10^{-3}$
	$z (X_i = X_{i,max}), \text{ см}$	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$X_{i,max}$	$2.64 \cdot 10^{-4}$	$3.49 \cdot 10^{-4}$	$6.40 \cdot 10^{-4}$	$7.03 \cdot 10^{-4}$	$7.74 \cdot 10^{-4}$
	$z (X_i = X_{i,max}), \text{ см}$	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$X_{i,max}$	$1.47 \cdot 10^{-4}$	$2.09 \cdot 10^{-4}$	$4.77 \cdot 10^{-4}$	$4.91 \cdot 10^{-4}$	$5.48 \cdot 10^{-4}$
	$z (X_i = X_{i,max}), \text{ см}$	0.11	0.10	0.10	0.11	0.11
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$X_{i,max}$	$1.97 \cdot 10^{-5}$	$9.30 \cdot 10^{-6}$	$2.15 \cdot 10^{-5}$	$3.40 \cdot 10^{-5}$	$3.06 \cdot 10^{-5}$
	$z (X_i = X_{i,max}), \text{ см}$	0.14	0.12	0.11	0.12	0.12
NO	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	—	$3.68 \cdot 10^{-6}$	—	—	$4.07 \cdot 10^{-6}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	—	0.13	—	—	0.13

максимальных молярных долей (для промежуточных продуктов), то все четыре механизма дают почти идентичные значения, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

**Богатые пламена.** Конечные продукты горения богатых смесей содержат, кроме CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, еще CO и H<sub>2</sub> (см. табл. 5–7). Для конечных продуктов результаты, полученные по всем четырем механизмам, хорошо согласуются с экспериментальными. Из табл. 5 и 6 видно, что добавка CO<sub>2</sub> немного увеличивает конечную концентрацию CO и заметно уменьшает молярную долю H<sub>2</sub>. Добавка H<sub>2</sub>O приводит к незначительным изменениям молярных долей CO и H<sub>2</sub>: первые уменьшаются, вторые увеличиваются.

В богатых пламенах максимальные концентрации промежуточного продукта C<sub>2</sub> существенно выше, чем в бедных пламенах. В трех богатых пламенах экспериментальные максимумы частиц C<sub>2</sub> соотносятся следующим образом:  $X_{C_2H_2} > X_{C_2H_4} > X_{C_2H_6}$ . Меха-

низм GRI-Mech 3.0 дает такую же последовательность в пламени CH<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O—воздух (см. табл. 7), но не в пламенах CH<sub>4</sub>—воздух и CH<sub>4</sub>—CO<sub>2</sub>—воздух, в которых  $X_{C_2H_4} > X_{C_2H_2}$ . Три остальных механизма также приводят к соотношению  $X_{C_2H_4} > X_{C_2H_2}$ . При добавлении CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O механизмы UCSD и Dagaut лучше воспроизводят экспериментальные результаты, чем два других механизма. Обе добавки снижают максимальные концентрации C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, но для добавки CO<sub>2</sub> этот эффект выражен сильнее. Вычисление молярных долей NO по механизмам GRI-Mech 3.0 и GDFkin@3.0 приводит к различным результатам: значения, полученные по механизму GDFkin@3.0, выше. При добавлении CO<sub>2</sub> концентрации NO значительно сокращаются: на 78 % согласно GRI-Mech 3.0 и на 58 % по GDFkin@3.0. При добавлении H<sub>2</sub>O аналогично: сокращение на 77 % по GRI-Mech 3.0 и на 54 % по GDFkin@3.0.

Из сравнения вычисленных и экспериментальных профилей концентраций можно за-

Таблица 5

Измеренные и вычисленные молярные доли компонентов в пламени 1b (CH<sub>4</sub>—воздух,  $\phi = 1.4$ )

Молярная доля $X$ на расстоянии $z$	Эксперимент	GRI	UCSD	Dagaut	GDFkin
CH <sub>4</sub> $X_i(z=0)$ $z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	$1.11 \cdot 10^{-1}$ 0.09	$1.24 \cdot 10^{-1}$ 0.11	$1.24 \cdot 10^{-1}$ 0.11	$1.27 \cdot 10^{-1}$ 0.09	$1.27 \cdot 10^{-1}$ 0.10
O <sub>2</sub> $X_{i,0}(z=0)$ $X_{i,f}(z=0.3 \text{ см})$ $z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	$1.65 \cdot 10^{-1}$ $1.02 \cdot 10^{-2}$ 0.10	$1.81 \cdot 10^{-1}$ $1.87 \cdot 10^{-5}$ 0.12	$1.82 \cdot 10^{-1}$ $3.52 \cdot 10^{-5}$ 0.12	$1.82 \cdot 10^{-1}$ $4.12 \cdot 10^{-5}$ 0.10	$1.82 \cdot 10^{-1}$ $2.17 \cdot 10^{-5}$ 0.11
CO <sub>2</sub> $X_{i,f}(z=0.3 \text{ см})$ $z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	$5.10 \cdot 10^{-2}$ 0.11	$4.63 \cdot 10^{-2}$ 0.14	$4.57 \cdot 10^{-2}$ 0.14	$4.78 \cdot 10^{-2}$ 0.11	$4.58 \cdot 10^{-2}$ 0.13
H <sub>2</sub> O $X_{i,f}(z=0.3 \text{ см})$ $z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	$1.63 \cdot 10^{-1}$ 0.09	$1.77 \cdot 10^{-1}$ 0.11	$1.78 \cdot 10^{-1}$ 0.11	$1.75 \cdot 10^{-1}$ 0.09	$1.75 \cdot 10^{-1}$ 0.10
CO $X_{i,f}(z=0.3 \text{ см})$ $z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	$7.19 \cdot 10^{-2}$ 0.10	$7.10 \cdot 10^{-2}$ 0.12	$7.14 \cdot 10^{-2}$ 0.12	$6.94 \cdot 10^{-2}$ 0.09	$7.08 \cdot 10^{-2}$ 0.10
H <sub>2</sub> $X_{i,f}(z=0.3 \text{ см})$ $z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	$6.12 \cdot 10^{-2}$ 0.08	$6.16 \cdot 10^{-2}$ 0.10	$6.13 \cdot 10^{-2}$ 0.10	$6.18 \cdot 10^{-2}$ 0.07	$6.31 \cdot 10^{-2}$ 0.08
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> $X_{i,max}$ $z(X_i = X_{i,max})$	$1.29 \cdot 10^{-3}$ 0.11	$1.37 \cdot 10^{-3}$ 0.12	$1.43 \cdot 10^{-3}$ 0.13	$2.20 \cdot 10^{-3}$ 0.09	$2.29 \cdot 10^{-3}$ 0.11
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> $X_{i,max}$ $z(X_i = X_{i,max})$	$1.62 \cdot 10^{-3}$ 0.11	$1.84 \cdot 10^{-3}$ 0.13	$2.58 \cdot 10^{-3}$ 0.13	$2.59 \cdot 10^{-3}$ 0.10	$3.05 \cdot 10^{-3}$ 0.12
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> $X_{i,max}$ $z(X_i = X_{i,max})$	$2.45 \cdot 10^{-3}$ 0.12	$1.75 \cdot 10^{-3}$ 0.16	$2.09 \cdot 10^{-3}$ 0.16	$2.00 \cdot 10^{-3}$ 0.12	$2.26 \cdot 10^{-3}$ 0.14
NO $X_{i,f}(z=0.3 \text{ см})$ $z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	— —	$4.58 \cdot 10^{-5}$ 0.19	— —	— —	$7.83 \cdot 10^{-5}$ 0.15

ключить, что все четыре механизма хорошо предсказывают изменение концентраций главных компонентов, но приводят к расхождению для промежуточных компонентов с низкими концентрациями.

#### Влияние добавок CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O на скорость и максимальную температуру пламени

В табл. 8 приведены вычисленные значения нормальных скоростей распространения исследованных пламен. Наблюдается некоторый разброс значений, полученных по четырем механизмам. Однако относительные изменения, возникающие при добавлении CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O, очень похожи. Добавление CO<sub>2</sub> на 18 % сокращает скорость пламени в бедных смесях и на 40 % — в богатых. Добавление такого же количества H<sub>2</sub>O уменьшает скорость пламени на 14 % в бедных смесях и на 25 % — в богатых. Наибольшие эффекты, наблюдаемые в богатом пламени, обусловлены процедурой, применяемой при определении начальной мо-

лярной доли добавки. Требование постоянства отношения  $X_{\text{добавка}}/X_{\text{CH}_4}$  приводит к большему содержанию добавки в богатом пламени.

Результаты (см. табл. 9 и 10) показывают, что каждая добавка уменьшает скорость пламени и его адиабатическую температуру при обоих значениях эквивалентного соотношения. Было бы целесообразно рассмотреть эти эффекты более детально и проверить, является ли уменьшение нормальной скорости распространения пламени результатом только теплового эффекта или имеется также химический вклад. Для сравнения влияния CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O и фиктивных добавок FCO<sub>2</sub> и FH<sub>2</sub>O был применен метод, предложенный в [20]. Частицы FCO<sub>2</sub> и FH<sub>2</sub>O имеют те же термохимические и транспортные свойства, что и нормальные CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, но не участвуют в реакциях. Они включены в список в качестве третьей частицы в реакциях с участием третьего тела с теми же эффективностями столкновений, как и у CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Поскольку четыре механизма дают близкие результаты, то численное моде-

Таблица 6

Измеренные и вычисленные молярные доли компонентов в пламени 2b (CH<sub>4</sub>—CO<sub>2</sub>—воздух,  $\phi = 1.4$ )

Молярная доля $X$ на расстоянии $z$	Эксперимент	GRI	UCSD	Dagaut	GDFkin	
CH <sub>4</sub>	$X_i (z = 0)$	$1.12 \cdot 10^{-1}$	$1.20 \cdot 10^{-1}$	$1.21 \cdot 10^{-1}$	$1.21 \cdot 10^{-1}$	$1.19 \cdot 10^{-1}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.15	0.19	0.18	0.15	0.16
O <sub>2</sub>	$X_{i,0} (z = 0)$	$1.70 \cdot 10^{-1}$	$1.73 \cdot 10^{-1}$	$1.73 \cdot 10^{-1}$	$1.73 \cdot 10^{-1}$	$1.72 \cdot 10^{-1}$
	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	$1.16 \cdot 10^{-2}$	$1.75 \cdot 10^{-4}$	$1.67 \cdot 10^{-3}$	$7.00 \cdot 10^{-5}$	$1.03 \cdot 10^{-4}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.15	0.14	0.19	0.16	0.18
CO <sub>2</sub>	$X_{i,0} (z = 0)$	$4.57 \cdot 10^{-2}$	$4.87 \cdot 10^{-2}$	$4.87 \cdot 10^{-2}$	$4.86 \cdot 10^{-2}$	$4.88 \cdot 10^{-2}$
	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	$8.53 \cdot 10^{-2}$	$7.55 \cdot 10^{-2}$	$7.61 \cdot 10^{-2}$	$7.96 \cdot 10^{-2}$	$7.90 \cdot 10^{-2}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.16	0.22	0.21	0.18	0.19
H <sub>2</sub> O	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	$1.81 \cdot 10^{-1}$	$1.80 \cdot 10^{-1}$	$1.82 \cdot 10^{-1}$	$1.79 \cdot 10^{-1}$	$1.80 \cdot 10^{-1}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.15	0.19	0.18	0.16	0.16
CO	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	$7.65 \cdot 10^{-2}$	$7.82 \cdot 10^{-2}$	$7.93 \cdot 10^{-2}$	$7.82 \cdot 10^{-2}$	$7.85 \cdot 10^{-2}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.15	0.20	0.19	0.16	0.18
H <sub>2</sub>	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	$4.45 \cdot 10^{-2}$	$4.37 \cdot 10^{-2}$	$4.45 \cdot 10^{-2}$	$4.71 \cdot 10^{-2}$	$4.64 \cdot 10^{-2}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.14	0.16	0.16	0.13	0.14
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$X_{i,max}$	$1.22 \cdot 10^{-3}$	$1.12 \cdot 10^{-3}$	$1.18 \cdot 10^{-3}$	$1.81 \cdot 10^{-3}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$
	$z (X_i = X_{i,max})$	0.16	0.22	0.20	0.16	0.19
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$X_{i,max}$	$1.47 \cdot 10^{-3}$	$1.77 \cdot 10^{-3}$	$2.34 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-3}$	$2.62 \cdot 10^{-3}$
	$z (X_i = X_{i,max})$	0.16	0.23	0.22	0.18	0.20
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$X_{i,max}$	$1.77 \cdot 10^{-3}$	$1.57 \cdot 10^{-3}$	$8.52 \cdot 10^{-4}$	$1.65 \cdot 10^{-3}$	$1.68 \cdot 10^{-3}$
	$z (X_i = X_{i,max})$	0.17	0.27	0.25	0.20	0.23
NO	$X_{i,f} (z = 0.3 \text{ см})$	—	$9.83 \cdot 10^{-6}$	—	—	$3.23 \cdot 10^{-5}$
	$z (X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	—	0.25	—	—	0.21

лирование проводилось по механизму UCSD с наименьшим количеством реакций (для сокращения времени вычислений).

Табл. 9 и 10 показывают, что замена CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O на FCO<sub>2</sub> или FH<sub>2</sub>O незначительно изменяет скорость пламени, особенно для бедного пламени. О больших изменениях сообщалось в работе [21], в которой 30 % азота воздуха было заменено CO<sub>2</sub> при численном исследовании пламен CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> в широкой области изменения эквивалентного соотношения. В наших экспериментальных исследованиях стабильность пламени требовала ограничения начальной концентрации CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O в исходной смеси с тем, чтобы изменения  $v_f$  и  $T_f$  также были ограничены.

Однако исходя из анализа результатов, представленных в табл. 9 и 10, можно отметить, что добавки CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O дают противоположные эффекты. Искусственное подавление химической активности добавок приводит к увеличению скорости пламени при добавле-

нии CO<sub>2</sub> и к уменьшению в случае H<sub>2</sub>O. Эти наблюдения требуют внимания к составу продуктов горения при моделировании рециркуляции газов. Очень часто продукты приравнивают к чистому азоту или смеси CO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>, тогда как H<sub>2</sub>O вообще игнорируется, как упоминалось во введении.

Было проведено дополнительное моделирование для стехиометрических, бедных ( $\phi = 0.7$ ) и богатых ( $\phi = 1.4$ ) пламен CH<sub>4</sub>—воздух с использованием механизма UCSD (результаты представлены на рис. 3). Целью было сравнить изменения нормальной скорости распространения пламени, вызванные большими добавками N<sub>2</sub> или смесей CO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O—N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O—O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>. Последняя добавка моделировала состав, соответствующий рециркуляции выхлопных газов (РВГ), потому что она представляет собой реальный состав продуктов горения. В богатых и стехиометрических пламенах состав РВГ был следующим: CO<sub>2</sub> — 0.0948, H<sub>2</sub>O — 0.1896, N<sub>2</sub> — 0.7156, что соот-

Таблица 7  
Измеренные и вычисленные молярные доли компонентов в пламени 3b (CH<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O—воздух,  $\phi = 1.4$ )

Молярная доля $X$ на расстоянии $z$	Эксперимент	GRI	UCSD	Dagaut	GDFkin	
CH <sub>4</sub>	$X_i(z = 0)$	$1.11 \cdot 10^{-1}$	$1.15 \cdot 10^{-1}$	$1.16 \cdot 10^{-1}$	$1.17 \cdot 10^{-1}$	$1.17 \cdot 10^{-1}$
	$z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.12	0.13	0.12	0.10	0.11
O <sub>2</sub>	$X_{i,0}(z = 0)$	$1.53 \cdot 10^{-1}$	$1.70 \cdot 10^{-1}$	$1.70 \cdot 10^{-1}$	$1.71 \cdot 10^{-1}$	$1.71 \cdot 10^{-1}$
	$X_{i,f}(z = 0.3 \text{ см})$	$9.41 \cdot 10^{-4}$	$3.09 \cdot 10^{-4}$	$2.33 \cdot 10^{-4}$	$1.30 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-4}$
	$z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.13	0.14	0.13	0.10	0.11
CO <sub>2</sub>	$X_{i,f}(z = 0.3 \text{ см})$	$4.12 \cdot 10^{-2}$	$4.67 \cdot 10^{-2}$	$4.69 \cdot 10^{-2}$	$5.05 \cdot 10^{-2}$	$4.97 \cdot 10^{-2}$
	$z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.15	0.17	0.16	0.12	0.14
H <sub>2</sub> O	$X_{i,0}(z = 0)$	$4.45 \cdot 10^{-2}$	$5.35 \cdot 10^{-2}$	$5.28 \cdot 10^{-2}$	$5.09 \cdot 10^{-2}$	$5.16 \cdot 10^{-2}$
	$X_{i,f}(z = 0.3 \text{ см})$	$2.08 \cdot 10^{-1}$	$2.14 \cdot 10^{-1}$	$2.12 \cdot 10^{-1}$	$2.08 \cdot 10^{-1}$	$2.08 \cdot 10^{-1}$
	$z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.12	0.13	0.12	0.10	0.11
CO	$X_{i,f}(z = 0.3 \text{ см})$	$6.38 \cdot 10^{-2}$	$6.25 \cdot 10^{-2}$	$6.39 \cdot 10^{-2}$	$6.11 \cdot 10^{-2}$	$6.23 \cdot 10^{-2}$
	$z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.11	0.13	0.13	0.10	0.10
H <sub>2</sub>	$X_{i,f}(z = 0.3 \text{ см})$	$7.08 \cdot 10^{-2}$	$5.91 \cdot 10^{-2}$	$6.17 \cdot 10^{-2}$	$6.46 \cdot 10^{-2}$	$6.49 \cdot 10^{-2}$
	$z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	0.12	0.13	0.12	0.09	0.10
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$X_{i,max}$	$1.06 \cdot 10^{-3}$	$1.19 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$	$1.96 \cdot 10^{-3}$	$2.04 \cdot 10^{-3}$
	$z(X_i = X_{i,max})$	0.14	0.15	0.13	0.10	0.12
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$X_{i,max}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$1.86 \cdot 10^{-3}$	$2.52 \cdot 10^{-3}$	$2.45 \cdot 10^{-3}$	$2.88 \cdot 10^{-3}$
	$z(X_i = X_{i,max})$	0.14	0.16	0.15	0.12	0.13
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$X_{i,max}$	$2.26 \cdot 10^{-3}$	$1.99 \cdot 10^{-3}$	$1.01 \cdot 10^{-3}$	$1.97 \cdot 10^{-3}$	$2.15 \cdot 10^{-3}$
	$z(X_i = X_{i,max})$	0.16	0.20	0.18	0.13	0.15
NO	$X_{i,f}(z = 0.3 \text{ см})$	—	$1.04 \cdot 10^{-5}$	—	—	$3.57 \cdot 10^{-5}$
	$z(X_i = X_{i,med}), \text{ см}$	—	0.2	—	—	0.175

Таблица 8

Влияние добавок CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O на скорость распространения пламени

Кинетический механизм	Скорость, см/с					
	Пламя 1a CH <sub>4</sub> -воздух	Пламя 2a CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> -воздух	Пламя 3a CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-воздух	Пламя 1b CH <sub>4</sub> -воздух	Пламя 2b CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> -воздух	Пламя 3b CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-воздух
	$\phi = 0.7$			$\phi = 1.4$		
GRI-Mech 3.0	18.7	15.1	15.8	14.7	8.5	10.4
DAGAUT	17.3	14.2	14.7	22.8	14.2	17.7
UCSD	19.8	16.3	17.3	16	9.7	11.9
GDFkin@3.0	16.8	13.8	14.4	18.7	12.1	14.3

ветствовало продуктам горения стехиометрической смеси. В бинарных смесях CO<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O—N<sub>2</sub> молярная доля N<sub>2</sub> равнялась 0.7156. В бедном пламени состав РВГ был следующим: CO<sub>2</sub> — 0.0662, H<sub>2</sub>O — 0.1338, O<sub>2</sub> — 0.0604, N<sub>2</sub> — 0.7396, что соответствовало составу, измеренному в бедном метановоздушном пламени

на расстоянии 0.3 см от поверхности горелки (пламя 1a). Концентрация кислорода O<sub>2</sub> увеличивалась, для того чтобы начальный состав метановоздушного пламени имел эквивалентное соотношение в разбавленном пламени 0.7. Содержание выхлопных газов, добавленных в бедное и богатое пламена, было ограничено 25

Таблица 9  
Влияние  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на скорость распространения  
пламени и температуру продуктов горения  
(бедное метановоздушное пламя,  $\phi = 0.7$ ,  
механизм UCSD)

Состав	$v_f$ , см/с	$T_f$ , К
$\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0$	19.8	1820
$\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.4$	16.5	1764
$\text{FCO}_2/\text{CH}_4 = 0.4$	16.8	1767
$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.4$	17.7	1777
$\text{FH}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.4$	17.6	1779

Таблица 10  
Влияние  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на скорость распространения  
пламени и температуру продуктов горения  
(богатое метановоздушное пламя,  $\phi = 1.4$ ,  
механизм UCSD)

Состав	$v_f$ , см/с	$T_f$ , К
$\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0$	16.0	1983
$\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.4$	9.7	1871
$\text{FCO}_2/\text{CH}_4 = 0.4$	10.1	1882
$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.4$	11.0	1889
$\text{FH}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.4$	10.5	1887

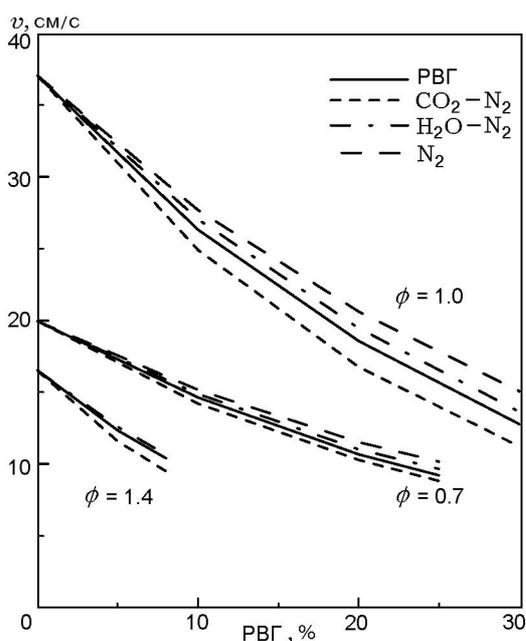


Рис. 3. Влияние рециркуляции выхлопных газов на скорость распространения пламени бедных, стехиометрических и богатых метановоздушных смесей (механизм UCSD)

и 8 % соответственно, чтобы избежать проблем, вызываемых большими концентрациями выхлопных газов.

Результаты показывают, что при трех исследованных значениях эквивалентного соотношения замена выхлопного газа смесью  $\text{CO}_2\text{—N}_2$  приводит к снижению скорости распространения пламени по сравнению с реальным составом выхлопных газов ( $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O—N}_2$ ). Однако при замене выхлопного газа только на  $\text{N}_2$  или на смесь  $\text{H}_2\text{O—N}_2$  значения скорости получаются более высокими. Этот эффект особенно заметен для стехиометрического пламени. Сравнивая наклоны кривых, можно отметить, что наиболее чувствительно к рециркуляции выхлопного газа богатое пламя, менее чувствительно стехиометрическое и еще менее — бедное пламя.

Химический эффект от добавок  $\text{CO}_2$  на скорость распространения пламени обусловлен увеличением скорости реакции  $\text{CO}_2 + \text{H} = \text{CO} + \text{OH}$  [20–22]. В этой реакции расходуется атом водорода, что приводит к уменьшению скорости реакции разветвления  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ . Поэтому, кроме теплового эффекта, добавка  $\text{CO}_2$  приводит к химическому ингибированию. Имеется только несколько исследований с добавками  $\text{H}_2\text{O}$  в углеводородные пламена [23–25], и отклонения были связаны с химическим воздействием на скорость распространения пламени. Однако в работе [25] сообщалось, что измеренное уменьшение скорости распространения пламени при добавлении паров в пламя пропана и этилена меньше, чем должно быть в случае, если бы пар действовал исключительно как инертная тепловая нагрузка. Небольшое уменьшение скорости распространения пламени при замене  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{FH}_2\text{O}$  (см. табл. 9 и 10) согласуется с этим выводом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено сравнение влияния, оказываемого добавками  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на химическую структуру бедных и богатых метановоздушных пламен. Данное исследование дополняет предыдущую нашу работу по изучению добавок  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в бедные метановоздушные пламена, выполненную в связи с потенциальным использованием биогаза в газовых турбинах и использованием рециркуляции выхлопных газов для уменьшения вредных выбросов из устройств для сжигания. В первую очередь была определена эксперименталь-

но химическая структура бедных ( $\phi = 0.7$ ) и богатых ( $\phi = 1.4$ ) пламен гомогенных смесей  $\text{CH}_4$ —воздух,  $\text{CH}_4$ — $\text{CO}_2$ —воздух,  $\text{CH}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ —воздух. Профили концентраций использовались для контроля точности моделирования четырьмя механизмами, заметно отличающимися количеством реакций и числом участвующих в них частиц. Четыре механизма воспроизводят профили концентраций основных участников достаточно хорошо, однако наблюдается разброс в вычисленных максимумах второстепенных частиц. Дополнительное моделирование структуры пламени, выполненное при добавлении  $\text{FCO}_2$  и  $\text{FH}_2\text{O}$  в метановоздушное пламя, показало, что кроме основного теплового эффекта наблюдается химическое ингибирование пламени с  $\text{CO}_2$ , в то время как добавка  $\text{H}_2\text{O}$  химически промотирует распространение пламени. Поскольку  $\text{N}_2$  является основным компонентом продуктов сгорания, химическое воздействие  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в этом случае ограничено. Однако для более точного моделирования действия выхлопных газов необходимо принимать во внимание присутствие  $\text{H}_2\text{O}$  в продуктах сгорания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ponnusamy S., Checkel M. D., Fleck B. A. Maintaining burning velocity of exhaust-diluted methane/air flames by partial fuel reformation // IFRF Combustion J. — September 2005. — N 200506.
2. Han P., Checkel M. D., Fleck B. A., Nowicki N. L. Burning velocity of methane/diluent mixture with reformer gas addition // Fuel. — 2007. — V. 86. — P. 585–596.
3. Dubreuil A., Foucher F., Mounaïm-Rousselle C., Dayma G., Dagaut P. HCCI combustion: Effect of NO in EGR // Proc. Combust. Inst. — 2007. — V. 31. — P. 2879–2886.
4. Ren J. Y., Qin W., Egolfopoulos F. N., Mak H., Tsotsis T. T. Methane reforming and its potential effect on the efficiency and pollutant emissions of lean methane-air combustion // Chem. Engng Sci. — 2001. — V. 56. — P. 1541–1549.
5. Ren J. Y., Egolfopoulos F. N., Tsotsis T. T.  $\text{NO}_x$  emission control of lean methane-air combustion with addition of methane reforming products // Combust. Sci. Technol. — 2002. — V. 174. — P. 181–205.
6. Renard C., Musik M., Van Tiggelen P. J., Vandooren J. Effect of  $\text{CO}_2$  or  $\text{H}_2\text{O}$  addition on hydrocarbon intermediates in rich  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  flames // Proc. European Combustion Meeting. — 2003.
7. Zhao D., Yamashita H., Kitagawa K., Arai N., Furuhashi T. Behavior and effect on  $\text{NO}_x$  formation of OH radical in methane-air diffusion flame with steam addition // Combust. Flame. — 2002. — V. 130. — P. 352–360.
8. Hwang D.-J., Choi J.-W., Park J., Keel S.-I., Ch C.-B., Noh D.-S. Numerical study on flame structure and NO formation in  $\text{CH}_4$ — $\text{O}_2$ — $\text{N}_2$  counterflow diffusion flame diluted with  $\text{H}_2\text{O}$  // Intern. J. Energy Res. — 2004. — V. 28. — P. 1255–1267.
9. Biet J., Delfau J. L., Pillier L., Vovelle C. Influence of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  on the chemical structure of a premixed, lean methane-air flame // Proc. European Combustion Meeting. — 2007.
10. Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner, Jr, W. C., Lissanski V. V., Qin Z. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
11. Dagaut P., Nicolle A. Experimental and detailed kinetic modeling study of hydrogen-enriched natural gas blend oxidation over extended temperature and equivalence ratio ranges // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30. — P. 2631–2638.
12. University of California, San Diego, Center for Energy Research Combustion Division. <http://maemail.ucsd.edu/combustion/cermech/>.
13. El Bakali A., Pillier L., Desgroux P., Lefort B., Gasnot L., Pauwels J. F., da Costa I. NO prediction in natural gas flames using GDF-Kin@3.0 mechanism: NCN and HCN contribution to prompt-NO formation // Fuel. — 2006. — V. 85. — P. 896–909.
14. Kent J. H. A noncatalytic coating for platinum-rhodium thermocouples // Combust. Flame. — 1970. — V. 14. — P. 279–282.
15. Biet J., Delfau J. L., Seydi A., Vovelle C. Experimental and modeling study of lean premixed atmospheric-pressure propane/ $\text{O}_2/\text{N}_2$  flames // Combust. Flame. — 2005. — V. 142. — P. 197–209.
16. Bonne U., Grever Th., Wagner H. Gg. Messungen in der Reaktionzone von wasserstoff-sauerstoff und methane-sauerstoff Flammen // Zeit. für Physik. Chemie. — 1960. — Bd 26. — S. 93–110.
17. Kaiser E. W., Wallington T. J., Hurley M. D., Platz J., Curran H. J., Pitz W. J., Westbrook C. K. Experimental and modelling study of premixed atmospheric-pressure dimethyl ether-air flames // J. Phys. Chem. — 2000. — V. 104. — P. 8194–8206.
18. Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A. Chemkin-II: a fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics // Sandia Report SAND89-8009B. — 1989.

19. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.** A fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames // Sandia Technical Report SAND85-8240. — 1985.
20. **Liu F., Guo H., Smallwood G. J., Gülder O. L.** The chemical effects of carbon dioxide as an additive in an ethylene diffusion flame: implications for soot and  $\text{NO}_x$  formation // Combust. Flame. — 2001. — V. 125, N 1–2. — P. 778–787.
21. **Liu F., Guo H., Smallwood G. J.** The chemical effect of  $\text{CO}_2$  replacement of  $\text{N}_2$  in air on the burning velocity of  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$  premixed flames // Combust. Flame. — 2003. — V. 133, N 4. — P. 495–497.
22. **Zhang C., Atreya A., Lee K.** Sooting structure of methane counterflow diffusion flames with preheated reactants and dilution by products of combustion // Proc. Combust. Inst. — 1992. — V. 24. — P. 1049–1057.
23. **Бабкин В. С., Вьюн А. В.** Влияние паров воды на нормальную скорость пламени метано-воздушной смеси при высоких давлениях // Физика горения и взрыва. — 1971. — Т. 7, № 3. — С. 392–395.
24. **Fells I., Rutherford A. G.** Burning velocity of methane-air flames // Combust. Flame. — 1969. — V. 13. — P. 130–138.
25. **Müller-Dethlefs K., Schlader A. F.** The effect of steam on flame temperature, burning velocity and carbon formation in hydrocarbon flames // Combust. Flame. — 1976. — V. 27. — P. 205–215.

*Поступила в редакцию 11/XI 2008 г.*

---