

# САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ МЕТАНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ

В. П. Жуков, В. А. Сеченов, А. Ю. Стариковский

Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный  
astar@neq.mipt.ru

Измерено время задержки воспламенения метановоздушных смесей ( $\varphi = 0,5$ ) в диапазоне температур  $1200 \div 1700$  К и давлений  $3 \div 450$  атм за отраженными ударными волнами в ударной трубе по излучению электронно-возбужденного радикала ОН (переход  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) на длине волны 306,4 нм и по поглощению на переходе, соответствующем компоненту  $F_1^{(2)}(\nu_3 = 1) \leftarrow F_2^{(2)}(\nu_3 = 0)$  линии  $P(7)$  моды  $\nu_3$  молекулы  $\text{CH}_4$  на длине волны 3,3922 мкм. Проведено сопоставление измеренных и рассчитанных по механизму GRI-Mech 3.0 времен задержек воспламенения, получено хорошее количественное совпадение результатов в широком диапазоне давлений.

Ключевые слова: ударная волна (УВ), метан, воздух, самовоспламенение, высокое давление.

## 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Особенности химической кинетики окисления и горения углеводородов недостаточно исследованы при давлениях  $p > 10$  атм. В настоящее время вводятся новые ограничения как на экономичность, так и на экологичность газовых турбин, двигателей внутреннего сгорания и других энергетических установок, большинство которых работает при  $p = 10 \div 30$  атм. Цель ограничений — уменьшение расхода горючего, эмиссии вредных примесей (в том числе  $\text{NO}_x$ ), частиц сажи и увеличение эффективности и производительности устройств. Эффективность типичной энергетической установки улучшается, если температура и давление горячего газа на входе в газовую турбину увеличиваются, поэтому современные газовые турбины фирмы General Electric серии *H* работают при температуре потока до 1720 К и давлении до 30 атм. Кроме того, для улучшения эффективности дизельных двигателей и уменьшения эмиссии вредных примесей необходимо моделировать воспламенение и окисление высших алканов в диапазоне  $p = 20 \div 30$  атм.

Режимы горения при высоких и сверхвысоких давлениях смесей, начальный состав которых близок к стехиометрическому, в рамках существующих представлений характеризуются не только резким изменением зависимо-

сти времени реакции от давления, но и значительным влиянием давления на выход оксидов азота. Эту особенность хорошо демонстрируют результаты расчетов по кинетической модели [1] воспламенения стехиометрической системы н-гептан — воздух с добавкой 1000 ppm NO в исходной смеси. На рис. 1 представлены времена индукции и изменение концентрации NO в момент завершения периода индукции в широком диапазоне давлений топливной смеси. Хорошо видно, что по мере повышения давления резко уменьшается количество NO, оставшегося в смеси к моменту завершения пери-

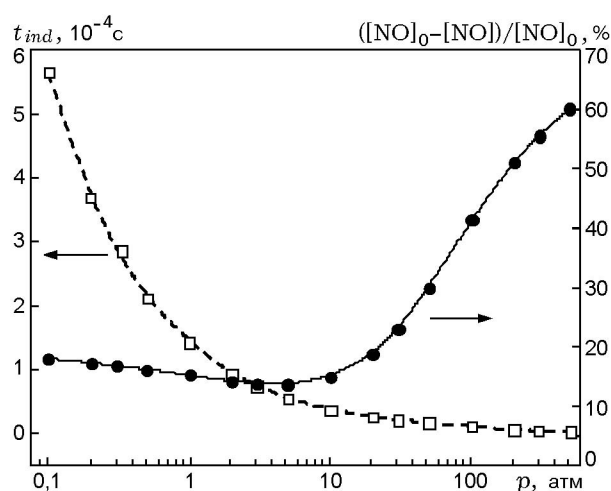


Рис. 1. Изменение кинетики реакций с участием оксида азота NO при высоких давлениях в смеси н-гептан — воздух:

$\varphi = 1$ ,  $T_0 = 1400$  К,  $[\text{NO}]_0 = 1000$  ppm

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 99-03-32237), фондов ISTC (грант 1474), Министерства образования РФ (проект E00-5.0-304), CRDF (грант MO-011-0).

ода индукции, а также само время этого периода ( $t_{ind}$ ). Такой результат делает особенно актуальным исследование взаимодействия углеводородов и оксидов азота, поскольку свидетельствует о резкой смене механизма протекания реакций восстановления оксидов азота, что может привести к существенному снижению их образования в условиях горения в промышленных установках высокого давления.

В то же время процесс воспламенения углеводородных топлив в диапазоне высоких давлений исследован недостаточно с точки зрения кинетики. Исследование воспламенения богатых смесей  $\text{CH}_4\text{--O}_2\text{--Ar}$  и  $\text{CH}_4\text{--O}_2\text{--N}_2$  при  $p \leq 260$  атм проведено в [2], однако бедные смеси ( $\varphi = 0,4$ ) изучались в небольшом диапазоне температур  $T = 1300 \div 1100$  К при  $p = 50 \div 150$  атм. Реакции  $\text{NO}$  с углеводородами  $\text{C}_1\text{--C}_4$  исследовались в работе [3] в диапазоне температур  $1000 \div 1450$  К при  $p = 1$  атм, начальные концентрации  $\text{NO}$  составляли  $750 \div 1000$  ppm, углеводородов —  $8800$  ppm. Детальное кинетическое моделирование экспериментов было проведено с использованием кинетической схемы с 892 реакциями и 113 компонентами. Данный кинетический механизм успешно применялся авторами работы [3] для моделирования снижения концентрации окиси азота добавкой  $\text{CH}_4$ , окисления углеводородов  $\text{C}_1\text{--C}_4$ , окисления  $\text{HCN}$ , распространения пламен в  $\text{C}_1\text{--C}_2$ -углеводородовоздушных смесях.

Созданию кинетической схемы, описывающей горение углеводородов  $\text{C}_1\text{--C}_3$  и их производных с участием в окислении  $\text{N}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ -содержащих компонентов, а также образованию  $\text{NO}_x$  посвящена работа [4]. Основой данного  $\text{C}_1\text{--C}_3/\text{H}/\text{O}$ -механизма реакций является механизм горения метана, который был расширен с учетом реакций метанола, ацетальдегида, этилового спирта и этиленоксида. Подмеханизм  $\text{C}/\text{H}/\text{N}/\text{O}$  разработан на основе широко используемой схемы Миллера — Боумана с включением дополнительных реакций из других источников. Текущая версия механизма Release 0.5 состоит из 1140 реакций между 125 компонентами. Кинетическая схема была протестирована на экспериментальных данных по окислению, воспламенению и структуре пламени для водорода, монооксида углерода, формальдегида, метанола, метана, этана, пропана и их смесей.

При достаточно высокой температуре или высоком давлении мономолекулярные и хими-

чески активированные бимолекулярные реакции протекают в нестационарном режиме, в котором характерное время реакции сравнимо или меньше времени, требуемого для перераспределения внутренней энергии системы [5]. Это приводит к неприменимости традиционных методов описания кинетики этих реакций, так как само использование не зависящих от времени констант скорости процесса становится недопустимым. Кинетика таких элементарных реакций характеризуется сложной зависимостью от времени, возникающей в результате взаимодействия процессов образования, распада и процессов релаксации и возбуждения, которые определяют заселенность конкретных энергетических уровней. Кроме того, кинетические характеристики одного и того же компонента, сформировавшегося в разных реакциях, могут различаться из-за отличий в распределении внутренней энергии.

Таким образом, наиболее важные задачи в проблеме горения углеводородов можно сформулировать следующим образом:

1) исследование режимов горения при высоких давлениях, где существующие кинетические схемы не дают надежных результатов из-за изменения порядка главных реакций при переходе от низких к высоким давлениям;

2) изучение горения неразбавленных смесей, где радикал-радикальные реакции, активация реагентов и процессы неравновесных энергообменов могут привести к появлению альтернативных цепей и возникновению эффективной энергетической обратной связи, существенно меняющей общую кинетику горения.

Данная работа посвящена исследованиям кинетики воспламенения и горения метана в неразбавленной метановоздушной смеси при  $p \leq 500$  атм.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Эксперименты выполнялись с использованием техники импульсного нагрева газа за отраженной ударной волной (УВ) в ударной трубе. Ударные трубы идеальны для исследования горения при времени пребывания вплоть до  $2 \div 3$  мс по ряду причин: 1) типичные для условий горения температуры  $1000 \div 3000$  К легко достигаются и воспроизводятся от эксперимента к эксперименту за отраженной УВ; 2) условиями эксперимента легко управлять, изме-

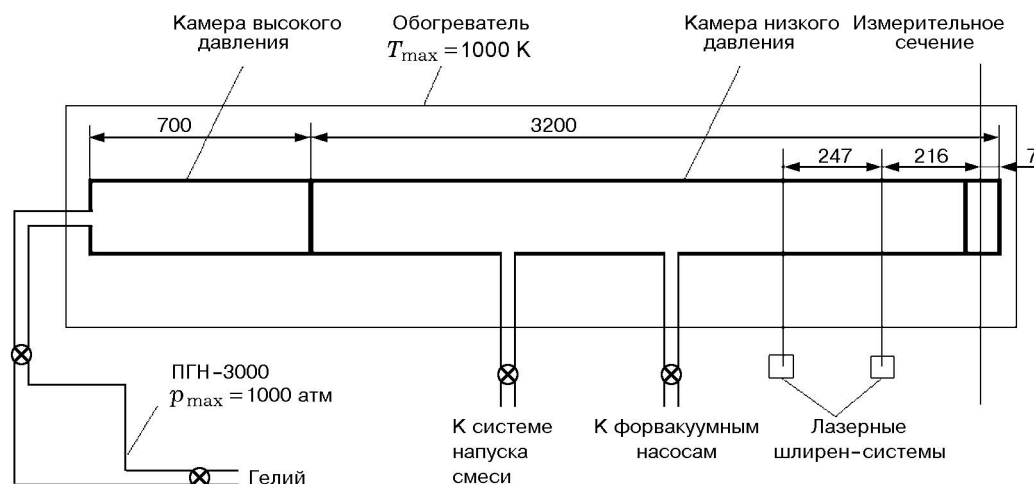


Рис. 2. Схема ударной трубы (размеры указаны в миллиметрах)

няя концентрацию смеси и начальные условия; 3) газ за отраженной УВ неподвижен и пространственно-однороден; 4) динамика химических превращений может быть исследована методами современной оптической спектроскопии. Эксперименты позволяют получить количественные данные, касающиеся механизма окисления легких углеводородов при высоких температурах, восстановить временную динамику радикалов ОН, концентрации топлива, давления и температуры и верифицировать существующие детальные кинетические схемы для данного диапазона концентраций и давлений.

## 2.1. Ударная труба

Ударная труба позволяет получать высокие давления за УВ и, благодаря подогреву, работать с тяжелыми углеводородами при высоком начальном давлении (давление насыщенного пара октана  $C_8H_{18}$  при температуре 300 К равно 2 кПа, а при температуре 395 К — 100 кПа). Схема ударной трубы показана на рис. 2. Внутренний диаметр рабочей секции ударной трубы, изготовленной из нержавеющей стали, составляет 45 мм. Длина секции низкого давления 3200 мм, длина секции высокого давления 700 мм. С помощью пневматического насоса в секции высокого давления может быть достигнуто давление толкающего газа (гелия) до 1000 атм. Ударная труба помещена в нагреватель, который обеспечивает предварительный прогрев трубы до

температуры 1000 К. В измерительном сечении, расположенном на расстоянии 7 мм от торца ударной трубы, вмонтированы сапфировые окна, позволяющие проводить спектральную диагностику в широком диапазоне длин волн:  $\lambda = 0,17 \div 5,3$  мкм. Для измерения скорости падающей УВ использовались две лазерные шлирен-системы, а по поглощению на длине волны  $\lambda = 3,3912$  мкм определялись времена прохождения падающей и отраженной УВ через измерительное сечение, что позволяло измерять скорость падающей УВ на двух базах.

Давление и температура за отраженной УВ были рассчитаны по скорости падающей УВ с использованием одномерной теории ударной трубы с учетом эффектов неидеальности газа при больших плотностях. При типичных скоростях УВ  $1100 \div 1300$  м/с, которые были реализованы в эксперименте, точность измерения скорости составляла около 1,5 %, что приводило к 2 %-й неопределенности для температуры и 4 %-й для давления.

## 2.2. Эмиссионная и абсорбционная диагностика

Установка оснащена системой эмиссионной УФ-спектроскопии и системой абсорбционной диагностики, основанной на поглощении излучения инфракрасных полос He-Ne-лазеров (рис. 3). С помощью дифракционного монохроматора МУМ с дисперсией 4 нм/мм и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-100 измерялся профиль излучения электронно-возбужденного радикала ОН (переход  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) на длине