

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 ÷ 1700 К и давлений 3 ÷ 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 ν_3 молекулы 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 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 зависимос-

ти 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 *n*-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-

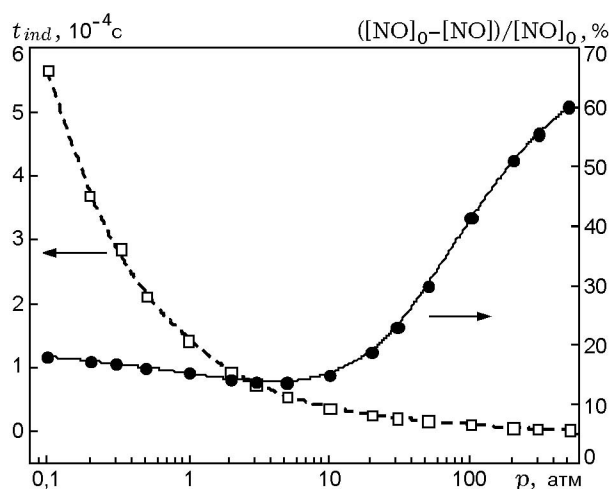


Рис. 1. Изменение кинетики реакций с участием оксида азота NO при высоких давлениях в смеси *n*-гептан — воздух:

$\varphi = 1$, $T_0 = 1400$ 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 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 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 CH_4 , окисления углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_4$, окисления 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 N , H , O -содержащих компонентов, а также образованию 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-

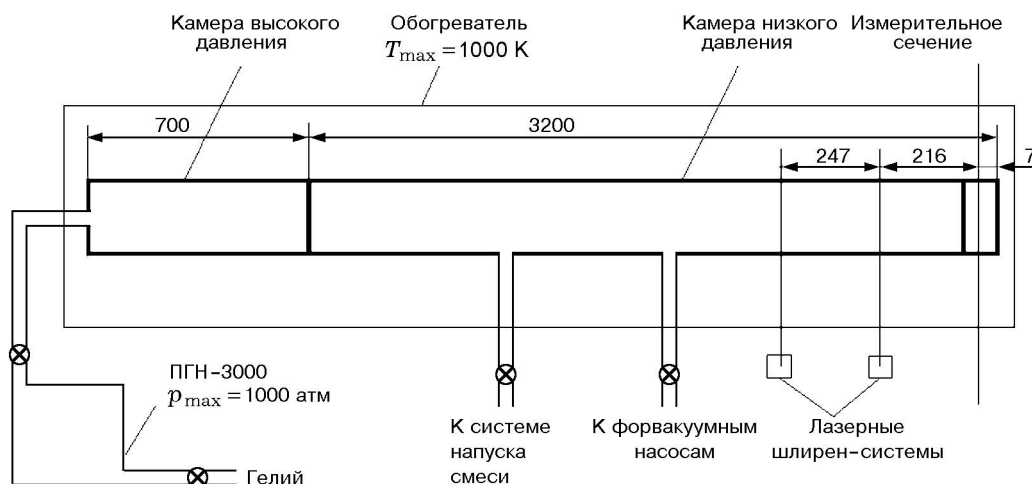


Рис. 2. Схема ударной трубы (размеры указаны в миллиметрах)

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 ÷ 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

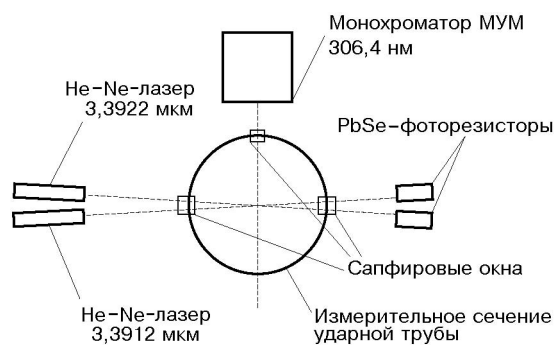


Рис. 3. Оптическая схема систем эмиссионной и абсорбционной диагностики

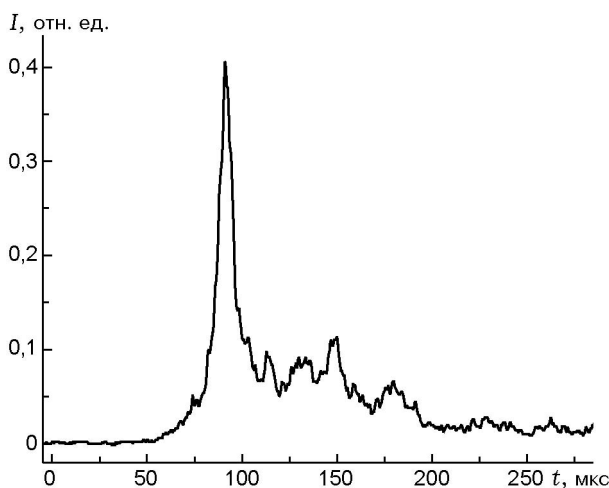


Рис. 4. Профиль эмиссии ($\lambda = 306,4$ нм) для метановоздушной смеси ($\varphi = 0,5$) при $p = 173$ атм и $T = 1265$ К

волны 306,4 нм. Профиль излучения за отраженной УВ показан на рис. 4. Задержка воспламенения определялась как промежуток времени между прохождением отраженной УВ измерительного сечения и достижением максимума излучения.

Для определения задержки воспламенения в дополнение к эмиссионной диагностике мы использовали абсорбционную систему диагностики, состоявшую из двух инфракрасных He-Ne-лазеров ($\lambda_1 = 3,3912$ и $\lambda_2 = 3,3922$ мкм) и двух инфракрасных неохлаждаемых PbSe-фоторезисторов. Применяемые в работе PbSe-фоторезисторы обладают чувствительностью в диапазоне $\lambda = 0,9 \div 4,6$ мкм. Поглощение излучения на переходе, соответствующем компоненту $F_1^{(2)}(\nu_3 = 1) \leftarrow F_2^{(2)}(\nu_3 = 0)$ линии

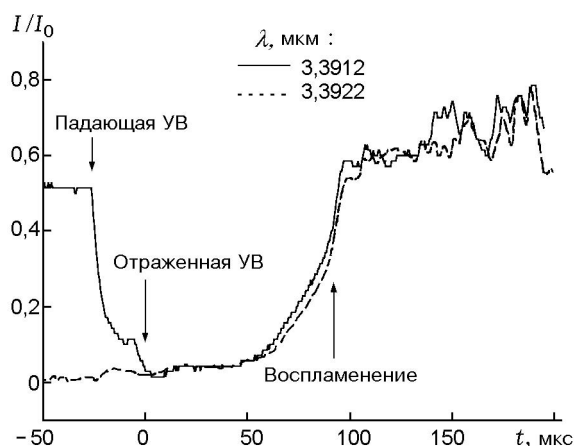


Рис. 5. Профили поглощения для метановоздушной смеси ($\varphi = 0,5$) при $p = 173$ атм и $T = 1265$ К:

$t = 0$ соответствует моменту прохождения отраженной УВ измерительного сечения

$P(7)$ моды ν_3 молекулы CH_4 , регистрировалось по поглощению излучения He-Ne-лазера на длине волны 3,3922 мкм, что позволяло наблюдать изменение концентрации метана в процессе реакции. По поглощению излучения He-Ne-лазера на длине волны 3,3912 мкм определялись времена прохождения падающей и отраженной УВ через измерительное сечение. Кроме того, измерение поглощения на длине волны 3,3912 мкм использовалось для учета поглощения в непрерывном и квазинепрерывном спектрах, обусловленных возможным присутствием частиц сажи, и для оценки уширения линии колебательно-вращательного перехода CH_4 . Профиль поглощения излучения газом за отраженной УВ показан на рис. 5. На нем отчетливо видны моменты прохождения падающей и отраженной УВ по скачкам поглощения на длине волны 3,3912 мкм, обусловленным увеличением плотности газа за фронтом УВ (на графике время $t = 0$ соответствует прохождению отраженной УВ). По истечении периода индукции наблюдается скачкообразное уменьшение поглощения на обеих длинах волн, свидетельствующее о воспламенении и уменьшении концентрации метана в смеси. Некоторое остаточное поглощение связано с образованием продуктов окисления, поглощающих инфракрасное излучение.

Периоды индукции, измеренные по излучению радикала OH ($\lambda = 306,4$ нм) и по поглощению CH_4 ($\lambda = 3,3912$ мкм), совпадают в

Периоды индукции воспламенения смеси метан — воздух ($\varphi = 0,5$):
эксперимент и расчет по механизму GRI-Mech 3.0

p , атм	T , К	t_{ind}^{exp} , мкс	t_{ind}^{calc} , мкс	p , атм	T , К	t_{ind}^{exp} , мкс	t_{ind}^{calc} , мкс
2,54	1688	77 ± 5	97	2,93	1409	445 ± 3	985
2,95	1661	101 ± 3	101	3,16	1653	101 ± 10	102
3,21	1537	262 ± 4	263	3,42	1536	292 ± 5	252
3,44	1584	189 ± 20	167	3,45	1466	365 ± 6	474
3,76	1644	100 ± 2	95	3,86	1585	195 ± 20	148
3,91	1487	343 ± 4	355	4,0	1583	149 ± 13	148
4,24	1525	257 ± 4	235	4,27	1531	213 ± 15	219
4,56	1715	61 ± 10	48	11,9	1581	86 ± 5	63
12,8	1426	314 ± 8	234	13,5	1494	165 ± 8	119
13,6	1570	89 ± 5	62	14,0	1553	92 ± 7	70
14,4	1621	55 ± 7	39	14,8	1347	440 ± 20	450
15,0	1641	30 ± 3	33	15,0	1574	75 ± 7	55
15,6	1595	76 ± 6	45	15,8	1628	33 ± 2	35
15,8	1381	406 ± 5	300	17,6	1722	18 ± 2	16
23,5	1422	204 ± 5	141	23,6	1433	180 ± 14	127
24,2	1457	157 ± 9	100	25,7	1504	101 ± 4	63
29,0	1580	49 ± 4	30	30,0	1476	108 ± 5	70
32,0	1351	225 ± 16	211	38,0	1380	179 ± 4	135
43,0	1422	81 ± 4	81	43,0	1369	119 ± 4	133
48,0	1659	12 ± 1	11	49,0	1564	30 ± 2	22
49,0	1534	44 ± 1	28	50,0	1463	84 ± 2	50
50,0	1611	17 ± 1	15	50,0	1432	97 ± 7	65
50,0	1466	79 ± 6	49	131,0	1507	14 ± 2	15
148,0	1348	63 ± 3	55	151,0	1333	89 ± 2	63
154,0	1454	21 ± 2	20	156,0	1209	172 ± 2	239
170,0	1314	71 ± 3	68	174,0	1264	99 ± 2	114
395,0	1353	26 ± 4	23	451,0	1239	63 ± 6	66
451,0	1196	75 ± 6	107	477,0	1379	22 ± 3	15

исследованном диапазоне параметров.

На измерение периода индукции оказывают влияние процессы воспламенения в сечениях, находящихся ближе к торцу ударной трубы, чем измерительное сечение [6]. После воспламенения смеси вблизи торца трубы возникают волны сжатия, движущиеся со скоростью звука по направлению от торца, которые ускоряют воспламенение и уменьшают видимое время

индукции. Кроме того, воспламеняющаяся смесь вытесняется в измерительное сечение. Учет данных процессов дает поправку ≈ 7 мкс.

3. ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были измерены периоды индукции воспламенения бедной метановоздушной смеси при ($\varphi = 0,5$) в диапазоне давлений

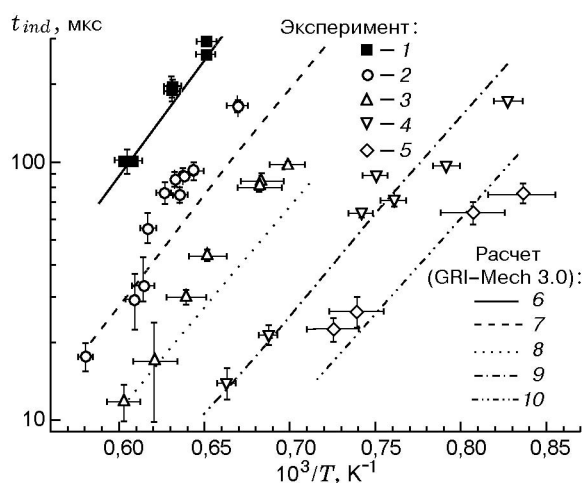


Рис. 6. Зависимость времени воспламенения смеси метан — воздух ($\varphi = 0,5$) от температуры:

1, 6 — $p = 3,4$ атм; 2, 7 — $p = 15$ атм; 3, 8 — $p = 50$ атм; 4, 9 — $p = 150$ атм; 5, 10 — $p = 450$ атм

3 ÷ 450 атм и температур 1200 ÷ 1700 К. Полученные данные для двух режимов приведены в таблице вместе с результатами расчета по механизму GRI-Mech 3.0 [7]. Данный механизм разработан для моделирования горения природного газа и смесей в системе $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8\text{-O}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$, включающего образование NO и процессы дожигания, и состоит из 325 реакций и 53 реагентов. Механизм GRI-Mech 3.0 основывается более чем на 60 экспериментальных работах, чем заметно выделяется среди кинетических механизмов, предлагаемых другими авторами. Верификация механизма проводилась не только по интегральным характеристикам: периоду индукции и скорости пламени, но и по профилям концентрации наиболее важных реагентов. Оптимизация проводилась для диапазонов параметров $T = 1000 \div 2500$ К; $p \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \div 10$ атм; состав $\varphi = 0,1 \div 5$.

На рис. 6, 7 представлены зависимости времени задержки воспламенения от температуры и давления. Хорошо видно, что при изменении давления от 3 до 450 атм время задержки воспламенения меняется практически на два порядка, что соответствует сдвигу по температуре приблизительно на 450 К — период индукции $t_{ind} = 100$ мкс при $T = 1650$ К и $p = 3,4$ атм. Такой же период индукции достигается при $T = 1210$ К и $p = 450$ атм. Таким образом, в опыте на одной эксперимен-

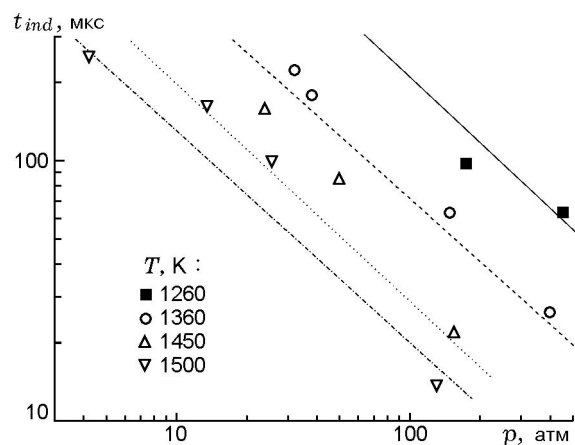


Рис. 7. Зависимость времени воспламенения смеси метан — воздух ($\varphi = 0,5$) от давления: линии — расчет по механизму GRI-Mech 3.0

тальной установке удалось перекрыть широкий диапазон параметров, что позволяет провести верификацию кинетических схем, описывающих воспламенение метана при очень большом варьировании плотности газа, а значит, и соотношения между моно-, би- и тримолекулярными процессами, определяющими развитие воспламенения в метановоздушной системе.

Во всем диапазоне давлений 3 ÷ 450 атм наблюдается хорошее совпадение между измеренными и расчетными временами задержки воспламенения. На фоне совпадения экспериментальных данных и результатов моделирования наблюдается существенное различие в обобщенной энергии активации, которая соответствует наклону изобар (см. рис. 6). В обзоре [8] приведены результаты восьми экспериментальных работ по исследованию воспламенения метана методом ударной трубы при $p = 1 \div 30$ атм. Энергия активации, полученная разными авторами, составляет $\Theta = 18000 \div 27000$ К, что согласуется со значениями, полученными в настоящей работе ($\Theta = 22000 \div 20000$ К) для $p = 3 \div 30$ атм. При переходе от $p = 3 \div 4$ атм к $p = 400 \div 500$ атм в эксперименте наблюдается понижение энергии активации от 22000 до 12000 К. Для богатых смесей энергия активации при переходе от $p = 40$ атм к $p = 260$ атм по данным работы [2] составляет 16500 и 9500 К соответственно. В то же время механизм GRI-Mech 3.0 предсказывает значительно меньшее падение энергии активации при переходе от низких давлений ($\Theta = 21000$ К) к вы-

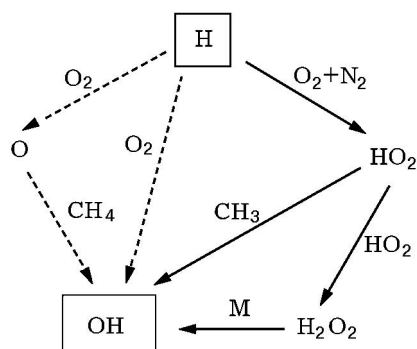


Рис. 8. Изменение канала образования радикалов OH в механизме GRI-Mech 3.0 при изменении давления:

сплошные линии — высокое давление, штриховые — низкое

соким ($\Theta = 17000$ K), рассчитанное для смеси с $\varphi = 0,5$.

На рис. 7 показана зависимость периода индукции от давления при различных температурах. Хорошо видно, что при варьировании начальной температуры в диапазоне $1260 \div 1500$ K и изменении скорости реакций более чем на порядок зависимость $t_{ind}(p)$ остается приблизительно постоянной и может быть описана зависимостью $t_{ind}(p) \approx p^{-0,81}$. Такая зависимость показывает, что процесс на стадии инициирования контролируется моно- и бимолекулярными реакциями термического распада молекул и разветвления цепей.

Для определения влияния давления на процесс воспламенения метана проведем анализ кинетической схемы GRI-Mech 3.0. Рассмотрим фазу основного энерговыделения. В ней концентрация радикалов и скорость радикальных реакций достигают максимальных значений. В процессе воспламенения метана участвуют и тримолекулярные реакции, с повышением давления их роль значительно возрастает. Так, например, реакция



при высоких давлениях вытесняет реакцию



Это приводит к смене механизма образования радикала OH, определяющего общую скорость окисления (рис. 8). Если при низких давлениях образование OH сопровождается образованием атома O, то при высоких давлениях образование OH происходит через образование HO_2 и H_2O_2 в тримолекулярных реакциях.

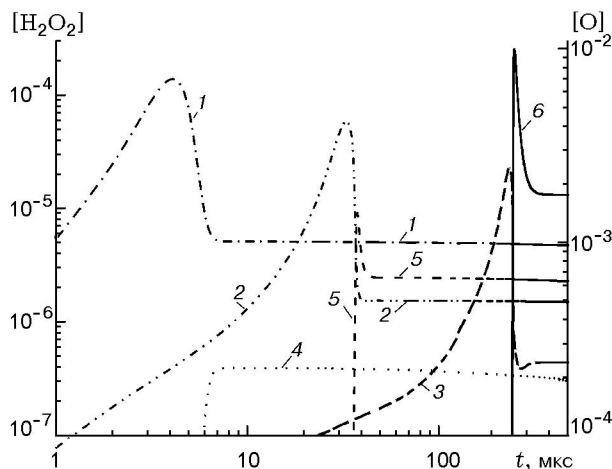


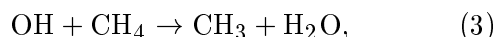
Рис. 9. Изменение профилей мольной концентрации H_2O_2 (1–3) и O (4–6) в процессе воспламенения ($T = 1500$ K) при изменении начального давления смеси:

расчет по механизму GRI-Mech 3.0; 1, 4 — $p = 500$ атм; 2, 5 — $p = 50$ атм; 3, 6 — $p = 5$ атм

Степень влияния давления на канал образования радикала OH можно оценить по изменению полученных с помощью численного расчета профилей концентраций O и H_2O_2 (рис. 9). Сильное изменение концентрации этих радикалов приводит к зависимости скорости реакций с участием O и H_2O_2 и всего механизма горения от давления. Такая перестройка кинетики горения при высоких давлениях наблюдается не только в механизме GRI-Mech 3.0, но и в механизме, предложенном в работе [2] и описывающем воспламенение богатых смесей.

Анализ чувствительности кинетической схемы показывает, как происходит смена механизма развития цепи (рис. 10).

При повышении давления реакция (2) уступает место реакции (1). Поскольку скорость реакций (2) и (1) составляет 25 % от скорости самой быстрой реакции периода индукции



такой переход вызывает существенные изменения в кинетике процесса в целом. Так, если при $p = 5$ атм скорость реакции (2) с образованием O и OH в десять раз выше скорости реакции (1) с образованием HO_2 , то при $p = 500$ атм образование HO_2 идет со скоростью, в десять раз превышающей скорость образования O и OH. В результате смены канала реакции процессы, идущие с участием радикалов O и H:

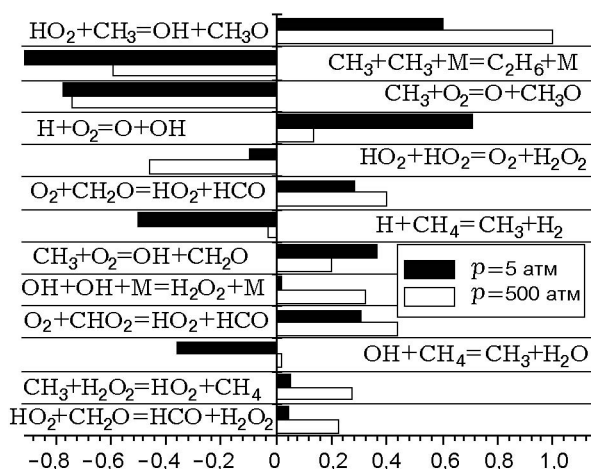
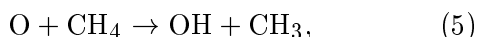
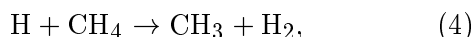
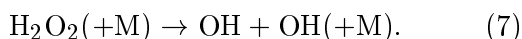
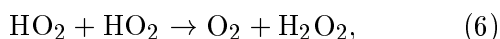


Рис. 10. Чувствительность абсолютной концентрации радикала OH в кинетической модели GRI-Mech 3.0 в период индукции (в момент повышения температуры на 100 К от начального значения) при $p = 5$ и 500 атм ($T_{\text{init}} = 1500$ К, смесь $\text{CH}_4 : \text{N}_2 : \text{O}_2 = 5 : 75 : 20$)



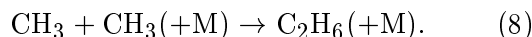
при высоком давлении уступают место реакциям с участием HO_2 :



Изменение развития цепи приводит к заметным изменениям профилей концентрации O и H_2O_2 (см. рис. 9). При повышении давления резко снижаются концентрации радикалов H и O и растет концентрация H_2O_2 . Различие абсолютных значений концентраций достигает двух порядков практически в течение всего периода индукции при $p = 500$ атм, что приводит к относительному замедлению реакций (1), (2) по сравнению с механизмом (6), (7). Из проведенного анализа механизма GRI-Mech 3.0 видно, что при повышении давления появляется дополнительный канал образования OH через реакции (6), (7). Это и служит причиной понижения энергии активации. Однако в эксперименте наблюдается более значительное изменение энергии активации. По-видимому, для корректного описания такого явления необходимо

учесть не только реакции с пероксидами водорода, но и отсутствующие в механизме GRI-Mech 3.0 реакции с пероксидами метана.

При окислении углеводородов скорость реакции определяется реакциями зарождения и гибели радикалов. Реакции рекомбинации радикалов при изменении давления могут менять свой порядок. По этой причине становится особенно важно исследовать изменение констант скорости основных каналов гибели радикалов при повышении давления. В данных условиях некоторые реакции могут попасть в так называемую «переходную» область по давлениям, соответствующую диапазону между пределами «высоких» и «низких» давлений для данного процесса. Рассмотрим, какие реакции в механизме GRI-Mech 3.0 оказывают максимальное влияние на период индукции и есть ли среди них зависящие от давления. Как видно из рис. 10, развитие процесса даже при относительно низких концентрациях метана в системе в значительной степени определяется реакцией рекомбинации метильных радикалов:



В пределе высоких давлений этот процесс может быть представлен в виде $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$. В пределе низких давлений реакция становится реакцией третьего порядка: $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$. И в том и в другом предельных случаях константа скорости может быть выражена простой аррениусовской зависимостью:

$$k_\infty = A_\infty T^{\beta_\infty} \exp(-E_\infty/RT), \quad (9)$$

$$k_0 = A_0 T^{\beta_0} \exp(-E_0/RT). \quad (10)$$

В случае, когда температура и давление в системе таковы, что реакция протекает в промежуточном режиме, необходимо явно учитывать форму переходной кривой от предела низких к пределу высоких давлений для константы скорости. Общее выражение для константы скорости может быть записано в виде

$$k = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right)^F, \quad (11)$$

где приведенное давление P_r дается выражением

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty}. \quad (12)$$

Если в выражении (11) положить $F = 1$, выражение для константы скорости в переходной области примет форму соотношения Линдемана — Хиншельвуда. Однако такая запись редко дает хорошую точность в широком диапазоне давлений. Поэтому чаще используется фактор уширения переходной кривой F в форме, предложенной Трое [9]:

$$\log F = \left[1 + \left[\frac{\log P_r + c}{n - d(\log P_r + c)} \right]^2 \right]^{-1} \log F_{cent}, \quad (13)$$

где

$$c = -0,4 - 0,67 \log F_{cent}, \quad (14)$$

$$n = 0,75 - 1,27 \log F_{cent}, \quad (15)$$

$$d = 0,14, \quad (16)$$

$$F_{cent} = (1 - a) \exp(-T/T^{***}) + a \exp(-T/T^*) + \exp(-T^{**}/T). \quad (17)$$

Параметры a , T^* , T^{**} , T^{***} определяют поведение константы скорости в переходной области.

Для процесса $2\text{CH}_3(+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$ константа скорости в пределе высоких давлений определяется выражением $k_\infty = 6,77 \times 10^{16} \cdot T^{-1,18} \exp(-654/T)$ [см³/(моль·с)], а в пределе низких давлений — $k_0 = 3,4 \cdot 10^{41} \times T^{-7,03} \exp(-2762/T)$ [см⁶/(моль²·с)] [7], параметры переходной кривой равны $a = 0,619$, $T^{***} = 73,2$ К, $T^* = 1180$ К, $T^{**} = \infty$. При этом центр переходной кривой для этой реакции при $T = 1500$ К лежит в области $p \simeq 0,4$ атм. В условиях настоящей работы это означает, что практически во всей области исследованных параметров (кроме самых низких давлений) данный процесс протекает в пределе высоких давлений и его скорость определяется константой скорости k_∞ .

Совершенно другая картина наблюдается при анализе зависимости от давления константы скорости реакции $2\text{OH}(+\text{M}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$. Здесь константа скорости в пределе высоких давлений определяется выражением $k_\infty = 7,4 \cdot 10^{13} \cdot T^{-0,37}$ [см³/(моль·с)], а в пределе низких давлений — $k_0 = 2,3 \cdot 10^{18} \times T^{-0,9}$ [см⁶/(моль²·с)] [7]. Центр переходной кривой лежит при $T = 1500$ К в области $p \simeq$

60 атм. Таким образом, исследованный диапазон параметров ($p = 4 \div 500$ атм) соответствует переходу процесса (7) и обратного ему от предела низких к пределу высоких давлений. В этих условиях параметры, определяющие поведение переходной кривой ($a = 0,7346$, $T^{***} = 94$ К, $T^* = 1756$ К, $T^{**} = 5182$ К), начинают играть определяющую роль вместе со значениями констант скорости в предельных случаях при $p \rightarrow 0$ и $p \rightarrow \infty$. Даже с учетом того обстоятельства, что при низких давлениях механизм (1), (2) становится более быстрым по сравнению с механизмом (6), (7), влияние формы переходной кривой для данного процесса может быть велико в широком диапазоне давлений газа. Для повышения точности кинетического механизма при давлениях десятки — сотни атмосфер необходимы более точные прямые измерения константы скорости реакции (7) в переходной области.

ВЫВОДЫ

Разработана методика измерения времени задержки воспламенения при высоких давлениях с помощью подогреваемой ударной трубы, и получены новые данные по воспламенению метановоздушных смесей в широком диапазоне параметров. Показана перспективность использования такого подхода для исследования кинетики воспламенения углеводородов при высоких давлениях.

Проведена верификация механизма GRI-Mech 3.0 в широком диапазоне давлений, и показана его адекватность вплоть до давления 500 атм. Показана смена механизма реакций при высоких давлениях в сторону процессов с участием HO_2 и H_2O_2 . Основные направления усовершенствования механизма GRI-Mech 3.0 следующие: включение реакций с пероксидами метана и уточнение константы скорости реакции рекомбинации радикалов OH в переходной для нее области. Полученный массив экспериментальных данных может служить основой для дальнейшей оптимизации и распространения механизма GRI-Mech 3.0 на область высоких давлений.

Авторы признательны В. Заманскому, В. Лисянскому (GE Power Systems), В. Князеву (Catholic University of America) и Л. Кеннеди (University of Illinois at Chicago) за их интерес к данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Golovitchev V., Tao F., and Chomiak J.** Numerical evaluation of soot formation control at diesel-like conditions by reducing fuel injection timing // SAE-99FL-388 Paper, 1999.
2. **Petersen E. L., Davidson D. F., Hanson R. K.** Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH_4/O_2 mixtures at high pressures and intermediate temperatures // Combust. Flame. 1999. V. 117. P. 272–290.
3. **Dagaut P., Luche J., Cathonnet M.** The kinetics of C1 to C4 hydrocarbons-NO interactions in relation with re-burning // 28th Intern. Symp. on Combustion: Abstract of Symp. Papers. Pittsburgh: The Combustion Inst., 2000. P. 117 (5C04).
4. **Konnov A.** Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5. 2000. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>
5. **Knyazev V. D., Tsang W.** Incorporation of non-steady-state unimolecular and chemically activated kinetics into complex kinetic schemes. 1. Isothermal kinetics at constant pressure // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103, N 20. P. 3944–3954.
6. **Стариковский А. Ю.** Анализ течения газа с экзотермическими реакциями за ударной волной // Хим. физика. 1993. Т. 12, № 5. С. 645.
7. **Smith Gregory P., Golden David M., Frenklach M., et al.** GRI-Mech 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
8. **Lamoureux N., Paillard C.-E., Vaslier V.** Low hydrocarbon mixtures ignition delay times investigation behind reflected shock waves // Shock Waves. 2002. V. 11. P. 309–322.
9. **Gilbert R. G., Luther K., and Troe J.** Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II Weak collision rate constants // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87. 1983. S. 169–177.

*Поступила в редакцию 11/VI 2002 г.,
в окончательном варианте — 16/I 2003 г.*
