

## ЗАДЕРЖКА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В МНОГОТОПЛИВНЫХ СМЕСЯХ

А. А. Васильев

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, gasdet@hydro.nsc.ru

Обсуждены методики расчета задержки воспламенения (времени индукции) горючих систем, содержащих несколько индивидуальных топливных компонентов. Предложен способ модернизации уравнения Аррениуса для многотопливных смесей, позволяющий улучшить соответствие расчетных и экспериментальных данных. Предлагаемый способ проанализирован на двухтопливных системах, представляющих смесь оксида углерода с воздухом, к которой в качестве второго топлива добавляется водород, ацетилен, этилен или гексан.

Ключевые слова: задержка воспламенения, осредненная кинетика, детальная кинетика, горение, детонация, критическая энергия инициирования, безопасность.

### ВВЕДЕНИЕ

Известны, как минимум, три способа описания индукционного периода  $\tau$ :

1) в рамках уравнения Аррениуса для «обобщенной» реакции индукционного периода  $\tau$  (модель осредненной кинетики)

$$\tau = \frac{A \exp(E/RT)}{[f]^{k_1}[o]^{k_2}[in]^{k_3}} \quad (1)$$

или логарифмического аналога (1)

$$\lg \{ [f]^{k_1} [o]^{k_2} [in]^{k_3} \cdot \tau \} = A + B/T, \quad (2)$$

где  $E$  — энергия активации «лимитирующей» реакции индукционного периода,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура смеси в зоне индукции, в квадратных скобках — концентрации компонентов смеси ( $f$  — топливо,  $o$  — окислитель,  $in$  — инертная добавка),  $A$ ,  $B$  и  $k_i$  — численные коэффициенты;

2) в рамках полной схемы кинетических уравнений для элементарных реакций при превращении исходных веществ в продукты (модель детальной кинетики);

3) в рамках «укороченной» схемы кинетических уравнений для наиболее важных элементарных реакций.

Пусть для монотопливной смеси  $\beta_1 f_1 +$  окислитель известен набор коэффициентов формулы Аррениуса (1) для периода индукции

$A_1, E_1, k_i^{(1)}$ , а для второй монотопливной смеси  $\beta_2 f_2 +$  окислитель — набор  $A_2, E_2, k_i^{(2)}$ , здесь  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — число молей топлив  $f_1$  и  $f_2$  в смеси. Каковы соответствующие коэффициенты формулы (1) для многотопливной смеси, например,  $\beta_{11} f_1 + \beta_{22} f_2 +$  окислитель или  $\beta_{11} f_1 + \beta_{22} f_2 + \beta_{33} f_3 +$  окислитель? Каковы эти коэффициенты, если одно из топлив является эффективным промотором (например,  $f_2 \equiv [pr]$ )?

Ответы на поставленные «простые» вопросы с формальной точки зрения можно получить в рамках модели детальной кинетики после решения полной (или корректно укороченной) системы уравнений для скоростей всевозможных элементарных реакций при превращении исходной системы «топливо 1 — топливо 2 (или промотор) — окислитель» в продукты горения или детонации. В идеале после численного решения подобной системы можно найти период индукции смеси, определив его, например, по максимальной скорости нарастания температуры. Повторив расчет для нескольких характерных концентраций добавляемого в систему второго топлива или промотора, можно проанализировать характер изменения  $\tau$ . В дальнейшем полученные расчетные значения  $\tau$  можно использовать напрямую либо представить в виде формулы Аррениуса (1).

В действительности ситуация существенно сложнее. Основная трудность заключается не в том, что известная на сегодняшний день «полная» схема превращения углеводородных топлив в продукты реакции содержит несколько сотен прямых и обратных реакций с соответствующим количеством численных коэффициентов для скоростей элементарных реак-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-01-00129, 06-08-00761) и Фонда поддержки ведущих научных школ («Механика ударных волн и детонационных процессов», грант № НШ-8583.2006.1).

ций, а в том, что эти коэффициенты для большого количества реакций известны лишь приближенно. Потому существует опасение, что имеющаяся неточность в численных коэффициентах для скоростей элементарных реакций в области параметров, типичных для процессов горения и детонации, позволит проанализировать лишь качественное изменение профилей концентраций важнейших для периода индукции веществ без каких-либо гарантий их количественного соответствия экспериментальным зависимостям. Подтверждение этому можно найти в работах, специально посвященных данной проблеме, например в [1, 2]. В [1] задержки воспламенения для системы метан — кислород с добавками водорода (двухтопливная смесь), рассчитанные по полной кинетической схеме элементарных реакций, примерно вдвое отличаются от экспериментальных. В [2] кинетические расчеты по известным схемам детального окисления оксида углерода в присутствии водородосодержащих добавок подтвердили качественно эффект уменьшения зоны реакции при увеличении концентрации добавляемого вещества, в количественном же отношении расчетные результаты заметно отличаются от экспериментальных. Это лишний раз свидетельствует о недостаточной точности кинетических констант для скоростей элементарных реакций в области параметров, типичных для детонации.

### МОДИФИКАЦИЯ ФОРМУЛЫ АРРЕНИУСА ДЛЯ МНОГОТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ

Отличие расчетных по полной кинетической схеме задержек воспламенения от экспериментальных (см. выше) заставило авторов [1] предпринять попытку построения аппроксимационной формулы для задержки воспламенения двухтопливной смеси «метан — водород — воздух» в рамках формулы Аррениуса (1). Основные идеи: а) отказ от постоянства коэффициентов  $A$ ,  $E$  и  $k_i$  при различных соотношениях  $\zeta$  топлив между собой и предположение об их переменности; б) асимптотическое совпадение наборов этих коэффициентов на границах  $\zeta$  с индивидуальными для каждого топлива значениями (здесь  $\zeta = c_{\text{H}_2}/(c_{\text{C}_2\text{H}_6} + c_{\text{H}_2})$ ,  $c$  — молярные коэффициенты соответствующих топлив в исследуемой смеси):

$$\tau = \tau_{\text{C}_2\text{H}_6}^{(1-\zeta)} \tau_{\text{H}_2}^{\zeta}, \quad (3)$$

где  $\tau_{\text{C}_2\text{H}_6}$  и  $\tau_{\text{H}_2}$  представляются формулами Аррениуса типа (1). При  $\zeta = 0$  или  $\zeta = 1$  формула (3) асимптотически превращается в формулу (1) для метана или водорода с индивидуальным для каждого топлива набором коэффициентов  $A$ ,  $E$  и  $k_i$ . Формула (3) — своеобразное «среднее геометрическое», привязанное к значениям на границах.

В [1] специально подчеркнуто, что рассчитанные по формуле (3) задержки воспламенения для системы «метан — воздух — водород» хорошо согласуются с экспериментальными значениями  $\tau$  для этой системы, во всяком случае — в области заметных концентраций топливных компонентов.

### ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе идея авторов [1] применена для объяснения экспериментальных данных работы [2] для двухтопливных систем, представляющих собой базовую смесь оксида углерода с воздухом, к которой в качестве второго топлива добавляется одно из водородосодержащих топлив — водород, ацетилен, этилен, гексан. Экспериментально измеряемым параметром был размер детонационной ячейки. В свою очередь, при известных коэффициентах формулы (1) размер ячейки может быть рассчитан при двумерном численном моделировании либо по приближенным моделям [3].

В конкретном случае дополнительная трудность в использовании формулы типа (3) при решении поставленной задачи связана с отсутствием набора коэффициентов формулы (1) на одной из границ — для чистой смеси  $\text{CO}—\text{O}_2$ , когда в системе полностью отсутствует водород. Причина слабой изученности чистой смеси  $\text{CO}—\text{O}_2$  — кислород связана в первую очередь с большими экспериментальными трудностями при возбуждении детонации в этой смеси, поскольку детонационные эксперименты удается провести в лабораторных условиях лишь при добавлении нескольких процентов водорода (см., например, [4]).

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе по формуле типа (3) были рассчитаны размеры ячеек многофронтной детонации для смесей, исследованных в [2]. Следует еще раз подчеркнуть, что для расчетов размера ячейки необходимы надежные дан-

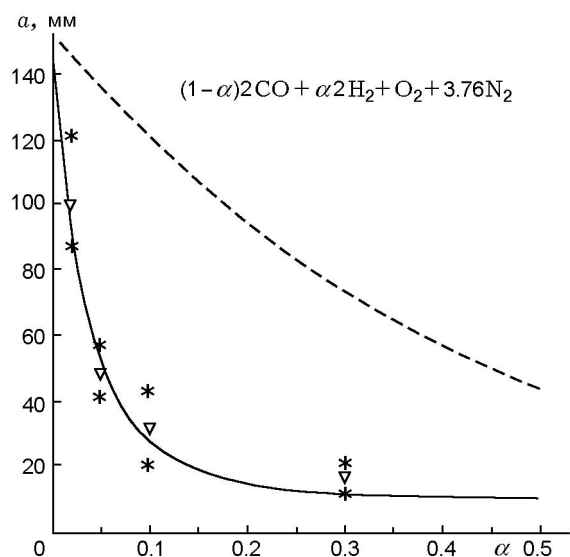


Рис. 1

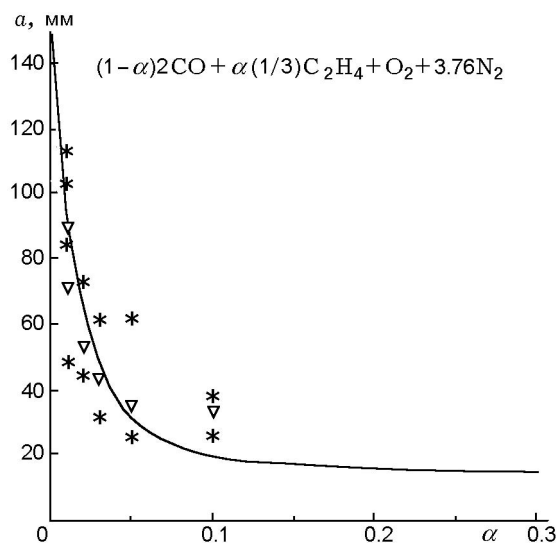


Рис. 3

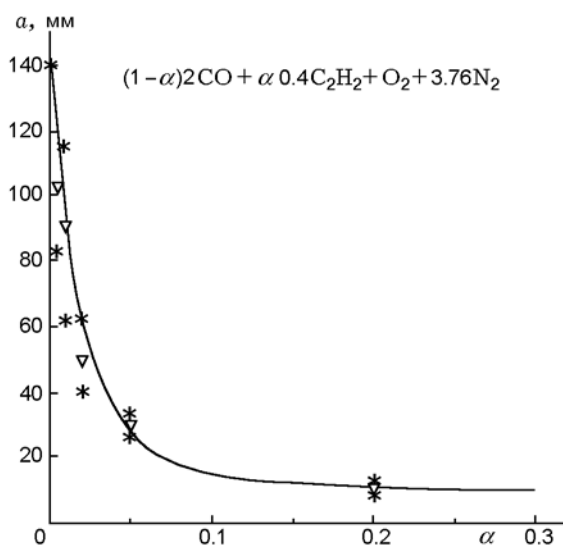


Рис. 2

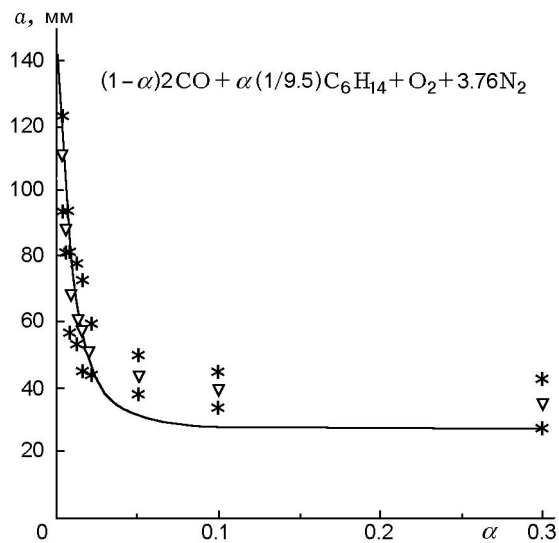


Рис. 4

ные о кинетике индукционного периода в области температур и давлений (плотностей), характерных для процессов горения и детонации. К сожалению, коэффициенты как осредненной, так и детальной кинетики получены на основе данных, отличающихся от детонационных условий.

На рис. 1 штриховой линией представлена зависимость рассчитанного по (3) размера ячейки  $a$  от параметра  $\alpha$ , характеризующего количество водорода в двухтопливной смеси  $(1-\alpha)2\text{CO} + \text{O}_2 + \alpha 2\text{H}_2 + 3.76\text{N}_2$  стехиометрического состава (также — системы из двух стехиометрических топливно-воздушных смесей,

в которых топливом являются оксид углерода и водород). Символами отмечены экспериментальные данные [2]. Четко видно, что, несмотря на качественное подобие поведения расчетных и экспериментальных величин в зависимости от концентрации (уменьшение), количественно эти величины заметно различаются, особенно в области малых концентраций водорода (малые  $\alpha$ ). Подобное качественное поведение типично и для других систем (рис. 2–4, на которых рассчитанные по (3) зависимости (штриховые линии) ведут себя подобно представленным на рис. 1 и потому не приведены). Формула типа (3) дает более равномерное уменьшение  $\tau$  при разбавлении одного топли-

ва другим и оказывается малоэффективной для систем, имеющих сильное различие в детонационной чувствительности топлив, например, когда второе топливо является промотором. Воздействие эффективного промотора не сводится к простому разбавлению одного топлива другим. Как правило, промотор уже при относительно небольших концентрациях активно ускоряет химические реакции (уменьшая в первую очередь энергию активации  $E$  и практически не меняя концентрации топлива и окислителя) и тем самым резко укорачивает индукционный период. Начиная с определенной концентрации эффективность промотора заметно уменьшается. Качественное поведение экспериментальных точек на рис. 1–4 свидетельствует именно о таком влиянии, т. е. водородосодержащие добавки по отношению к СО ведут себя в большей степени как высокоэффективный промотор, нежели обычное дополнительное топливо.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ФОРМУЛ ДЛЯ $\tau$

Выявленный выше характер поведения расчетных и экспериментальных величин свидетельствует об ограниченности применения гипотезы [1] (формула типа (3)) для многотопливных систем, хотя в [1] была продемонстрирована эффективность ее использования для метановодородного топлива. Отсутствие универсальности требует поиска новых подходов к описанию многотопливных систем. Попытки «подправить» формулу типа (3) для лучшего согласия расчетных и экспериментальных данных обусловлены также требованием единообразного описания смесей с промотором и без него с «правильной» асимптотикой задержек воспламенения при переходе к чистым смесям ( $[pr] \ll [f]$  и  $[pr] \gg [f]$ ).

Следует отметить, что традиционные попытки описания задержек воспламенения путем включения концентраций всех компонентов исходной смеси в формулу типа (1), например, в представленную в следующем виде для двухтопливной системы:

$$\tau = \frac{A \exp(E/RT)}{[f_1]^{k_1} [o]^{k_2} [in]^{k_3} [f_2]^{k_4}}, \quad (4)$$

наталкиваются еще на одну неприятную расчетную особенность при  $[f_2] \rightarrow 0$  и  $[f_1] \rightarrow 0$  (переход к обычной однотопливной системе): вели-

чина  $\tau$  формально стремится к бесконечности, а не к конечной величине.

Возможной модернизацией (1) и (4) может служить следующая формула:

$$\tau = \frac{A \exp(E/RT)}{[f_1 + f_2]^{k_1} [o]^{k_2} [in]^{k_3}}, \quad (5)$$

не имеющая математических особенностей при стремлении концентраций индивидуальных топлив к нулю. Правильная асимптотика при  $[f_2] \rightarrow 0$  или  $[f_1] \rightarrow 0$  в (5) достигается при условии соответствующей переменности  $A$  и  $E$  при изменении соотношения между топливами, например, в соответствии с [1] (аналог формулы (3)):

$$A = A_1^{\beta_{11}/(\beta_{11}+\beta_{22})} A_2^{\beta_{22}/(\beta_{11}+\beta_{22})},$$

$$E = (E_1\beta_{11} + E_2\beta_{22})/(\beta_{11} + \beta_{22}).$$

Результаты расчетов по данной методике приведены на рис. 1–4 сплошной линией.

Отметим, что анализировались также иные математические выражения для периода индукции двухтопливных систем с переменными предэкспонентом и эффективной энергией активации, например:

- (а)  $A = (A_1\beta_{11} + A_2\beta_{22})/(\beta_{11} + \beta_{22})$ ,  
 $E = (E_1\beta_{11} + E_2\beta_{22})/(\beta_{11} + \beta_{22})$ ;
- (б)  $A = A_1^{\beta_{11}/(\beta_{11}+\beta_{22})} A_2^{\beta_{22}/(\beta_{11}+\beta_{22})}$ ,  
 $E = E_1^{\beta_{11}/(\beta_{11}+\beta_{22})} E_2^{\beta_{22}/(\beta_{11}+\beta_{22})}$ ;
- (в)  $A = A_2 + (A_1 - A_2) \exp(-\beta_{22}/(\beta_{22})_*)$ ,  
 $E = E_2 + (E_1 - E_2) \exp(-\beta_{22}/(\beta_{22})_*)$ ;
- (г)  $A = A_2 + (A_1 - A_2) \exp(-k\beta_{22}/(\beta_{22})_*)$ ,  
 $E = E_2 + (E_1 - E_2) \exp(-k\beta_{22}/(\beta_{22})_*)$ ;

здесь  $(\beta_{22})_*$  — «оптимальная» концентрация добавляемого топлива, при котором высота потенциального барьера (равная эффективной энергии активации) для основного топлива уменьшается в  $e$  раз;

- (д)  $\tau = \tau_2 + (\tau_1 - \tau_2) \exp(-kc_2/c_*)$  с асимптотическими условиями  $\tau = \tau_1$  при  $c_2/c_* \ll 1$ ,  $\tau = \tau_2$  при  $c_2/c_* \gg 1$ ;

и т. д. Все эти выражения удовлетворяют асимптотическим условиям индивидуальности  $A$  и  $E$  при уменьшении количества того или иного топлива до нуля. Формулы (в)–(д) дают более крутой спад при увеличении количества добавляемого топлива от нулевого значения до «оптимального» и потому более соответствуют случаю, когда к топливу добавляется высокоэффективный промотор.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика расчета задержек воспламенения  $\tau$  многотопливных систем, основанная на требованиях переменности коэффициентов формулы Аррениуса и их асимптотического стремления к соответствующим коэффициентам для индивидуальных топлив при стремлении концентраций любого из топлив к нулю, а также к ограниченности  $\tau$  при подобных предельных переходах. Для этого концентрации топлив должны входить не в виде произведения, а в виде алгебраической суммы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Cheng R. K., Oppenheim A. K.** Autoignition in methane-hydrogen mixtures // *Combust. Flame*. 1984. V. 58. P. 125–139.
2. **Austin J. M., Shepherd J. E.** Carbon monoxide detonations // 17th Intern. Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, July 25–30, 1999, Heidelberg, Germany. CD ISBN 3-932217-01-2. Universitat Heidelberg, IWR.
3. **Васильев А. А.** Околокритические режимы газовой детонации. Новосибирск, 1995.
4. **Войцеховский Б. В., Митрофанов В. В., Топчиян М. Е.** Структура фронта детонации в газах. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1963.

*Поступила в редакцию 22/1 2007 г.*

---