

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.6.011.72 : 541.126.2

ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕН ЗАДЕРЖКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАНА В ВОЗДУХЕ НА УСТАНОВКЕ “УДАРНАЯ ТРУБА” ПРИ НИЗКИХ НАЧАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2021 г. В. М. Ежов^{1,2}, С. В. Куликов^{1*}, Ю. П. Мягков¹,
О. А. Папанов^{1,3}, Н. А. Червонная¹, Л. С. Яновский^{1,2,4}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

*E-mail: kuls@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 24.02.2020;

после доработки 27.10.2020;

принята в печать 20.11.2020

Исследовано явление задержки воспламенения стехиометрической метановоздушной смеси на установке “Ударная труба”. Опыты, в отличие от большинства других подобных экспериментов, были проведены в падающих ударных волнах. Это позволило получить более надежные результаты, рассчитывая по измеренной скорости падающей волны параметры за ее фронтом. Начало химического процесса и, соответственно, воспламенения определялось по появлению излучения радикала OH^\bullet . В качестве толкающего газа использовались H_2 и He . Измерены времена задержки воспламенения в диапазоне значений 870–4000 мкс для области начальных температур смеси 800–1200 К и давлений 0.8–2.4 бар. Данные по временам задержки воспламенения при таких низких давлениях в литературе не найдены.

Ключевые слова: ударная труба, ударная волна, время задержки воспламенения, метан, воздух.

DOI: 10.31857/S0207401X21060030

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведутся обширные исследования воспламенения горения различных газозвушных смесей, в том числе и метановоздушных смесей [1–8]. Значительная часть этих работ была проведена с использованием ударных труб (УТ) в отраженных ударных волнах (ОУВ) [1, 2, 6–8]. Полученная в этих экспериментах информация, в частности о временах задержки воспламенения газовой смеси (τ), полезна как с практической точки зрения, так и для проверки различных кинетических моделей. При работе с ОУВ можно использовать волны меньшей интенсивности для получения высоких температур и давлений, однако при этом однородность исследуемой газовой смеси невысока и затрудняется расчет начальных параметров окисления метана в воздухе [2] в области, примыкающей к торцу УТ, после отражения ударной волны.

Использование падающих ударных волн (ПУВ) позволяет работать с более однородными смесями, исключить влияние ряда неблагоприят-

ных факторов и получить надежные результаты, рассчитывая более точно по измеренной скорости падающей волны параметры за ее фронтом.

Ниже приведены результаты исследования воспламенения стехиометрических смесей CH_4 с воздухом. Время задержки воспламенения в ПУВ определялось по появлению излучения как радикала OH^\bullet , так и других возбужденных молекул, возникающих в ходе химического взаимодействия и излучающих в диапазоне длин волн, близких к длине волны излучения OH^\bullet . В качестве толкающих газов использованы H_2 и He . Диапазоны температур и давлений смеси за фронтом ПУВ следующие: 800–1200 К и 0.8–2.4 бар. Данные по измерению величины τ при таких температурах и давлениях в литературе не найдены. Представленные ниже результаты могут быть полезны для уточнения кинетических схем, особенно при температурах ниже 1200 К.

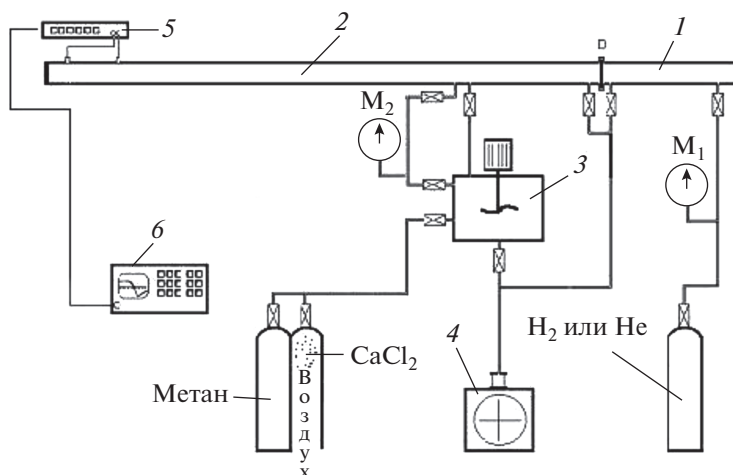


Рис. 1. Схема установки “Ударная труба”: 1 – КВД, 2 – КНД, 3 – смеситель, 4 – вакуумный насос, 5 – пьезоэлектрические датчики, 6 – осциллограф; M_1 и M_2 – манометры, Д – разделительная диафрагма.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА НА УСТАНОВКЕ “УДАРНАЯ ТРУБА”

Использовалась установка ИПХФ РАН “Ударная труба”, аналогичная описанной в работе [4]. Схема установки представлена на рис. 1, где также показаны емкости для используемых газов.

Ударная труба с внутренним диаметром 76 мм изготовлена из нержавеющей стали и состоит из камеры высокого давления (КВД) длиной 1.5 м и канала низкого давления (КНД) длиной 4.5 м, разделенных между собой металлической диафрагмой. Перед началом опытов КВД и КНД откачивались до остаточного давления не более 10^{-2} Торр. Камера высокого давления наполнялась толкающим газом (H_2 или He), а КНД – метановоздушной смесью, которая находилась при комнатной температуре. Данная смесь готовилась заранее в смесителе, где перемешивалась с помощью механической мешалки перед напуском в КНД. Метан в смеситель поступал из баллона, в котором концентрация CH_4 составляла не менее 98%. В остатке находился главным образом N_2 . Атмосферный воздух осушали, пропуская его через прокаленный хлорид кальция $CaCl_2$. Доля воздуха бралась такой, чтобы на одну молекулу CH_4 приходилось две молекулы O_2 , т.е. начальная газовая смесь содержала 9.1% CH_4 , 18.2% O_2 и 72.7% N_2 . При этом полагалось, что воздух состоит из 20% O_2 и 80% N_2 . В проведенных опытах относительная ошибка в значениях концентраций перед фронтом волны для CH_4 не превышала 3%, для O_2 – 1.5% и для N_2 – 0.5%. В момент разрыва диафрагмы давление в КВД составляло 13.2 бар. Толщина используемых медных диафрагм составляла 0.2 мм.

Раскрытие диафрагмы происходило на крестообразном ноже. Такой нож широко используется

в ряде известных ударных труб. В каждом опыте давление в камере высокого давления в момент разрыва диафрагмы с точностью до 0.1 бар фиксировалось по манометру и составляло, как отмечено выше, 13.2 бар. Минимальное отношение давлений в КВД и КНД в момент разрыва диафрагмы составляло приблизительно 80. Начальное давление в КНД было в диапазоне от 0.05 до 0.16 бар, что весьма мало по сравнению с 13.2 бар. Этим и объясняется раскрытие диафрагмы при одном и том же давлении в камере высокого давления. Следует отметить, что при увеличении давления в КНД (P_1) уменьшается интенсивность начальной ударной волны.

В конце КНД располагалась измерительная секция длиной 1 м с пьезоэлектрическими датчиками давления, что позволяло измерять скорость ударной волны (D). Дополнительно применялась стандартная методика эмиссионной спектроскопии. Использовались фотоумножитель ФЭУ-79 с областью спектральной чувствительности 300–870 нм и фильтр УФС-5 с полосой пропускания 240–400 нм. При этом измерялось излучение как радикалов OH^* в области 306 нм, так и других возбужденных молекул, возникающих в ходе химического взаимодействия и излучающих в диапазоне длин волн 300–400 нм.

Параметры за фронтом ПУВ и ОУВ численно рассчитывались с помощью известных соотношений перед и за фронтом УВ по измеренной в эксперименте величине D . При этом использовались аналитические зависимости энтальпии газов от температуры [9] и уравнение Клайперона–Менделеева для газовой смеси.

Лабораторное время задержки воспламенения смеси (τ_2) в ПУВ определялось по появлению излучения, а именно, как интервал времени между

Таблица 1. Результаты опытов в ОУВ

p_1	D	p_5	T_5	τ	τ^*	T_5^*	p_5^*	Толкающий газ
200	1.03	13.4	1170	362 726	1428	1181	14.1	He
205	1.03	13.7	1170	711 1002	1428	1181	14.1	He
248	1.09	19.3	1271	195 448	624	1250	20.9	H ₂
248	1.06	17.8	1221	163 448	1056	1226	17.0	H ₂

прохождением ПУВ и моментом, когда уровень сигнала излучения четко превышал уровень шума. В силу того, что τ_2 измерялось в движущемся газе, оно пересчитывалось в собственное время задержки воспламенения τ . При этом использовалось известное соотношение [10]:

$$\tau = \tau_2 D / V_2,$$

где V_2 – скорость потока за фронтом ПУВ.

2. СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ДАННЫМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ В ОУВ

В литературе не удалось найти данных по измерению τ для смеси CH₄–воздух в ПУВ. Наиболее подходящими для сравнения оказались результаты, полученные в ОУВ [2]. Поэтому установка “Ударная труба” была переоборудована для проведения экспериментов в ОУВ. С этой целью в торец измерительной секции УТ была вставлена металлическая болванка, от плоского конца которой отражалась УВ на расстоянии 2 см от крайнего пьезоэлектрического датчика и отверстия для вывода излучения. При экспериментах с ОУВ использовались алюминиевые диафрагмы толщиной 0.5 мм, которые рвались при давлении в КВД, равном 18.0 бар. В табл. 1 приведены полученные авторами результаты и для сравнения – данные из [2]. Здесь p_1 – давление перед фронтом ПУВ (в Торр), p_5 – давление за фронтом ОУВ (в бар), T_5 – температура за фронтом ОУВ (в К). Следует отметить, что τ выражено в мкс. Кроме того, в силу неподвижности газа за фронтом ОУВ в целом τ определяется непосредственно в эксперименте, т.е. нет необходимости в пересчете, как это требуется при использовании ПУВ. Параметры со звездочками – данные из работы [2]. В последнем столбце указано, какой газ использовался в качестве толкающего. Здесь представлены только те значения p_5 и T_5 , которые близки к p_5^* и T_5^* из [2].

В работе [2] τ^* определялось не так, как описано выше, а как интервал времени между прохождением отраженной волны и моментом наибольшего нарастания давления (максимума dp/dt). Поэтому, кроме приведенных в табл. 1 значений τ (определенных как в разд. 1), жирным шрифтом были представлены еще величины интервала вре-

мени между прохождением отраженной волны и моментом появления первого максимума сигнала фотоумножителя. Очевидно, что они должны лучше соответствовать временам, заимствованным из работы [2]. Действительно, значения времен, отмеченные жирным шрифтом, оказались гораздо ближе к значениям τ^* и меньше последних на 30–60%. Первые на 30–60% меньше τ^* . Таким образом, имеет место удовлетворительное соответствие результатов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В ПУВ

На рис. 2 представлены результаты по воспламенению метановоздушной смеси при использовании H₂ в качестве толкающего газа. На этом рисунке, помимо скорости волны, представленной в км/с (\blacktriangle), приведены измеренные значения τ_2 в мкс (+). Видно, что при $p_1 \leq 49$ Торр наблюдается детонация, о чем свидетельствуют высокие значения скорости: $D > 2.2$ км/с. Эта область неприемлема для определения τ . При $p_1 > 49$ Торр по мере ослабления интенсивности волны наблюдается слабо выраженный рост τ_2 . Ошибка определения τ равна 1.5%, T_2 – 1%, p_2 – 1.5%, D – 3%. Данные величины ошибок получены в результате анализа

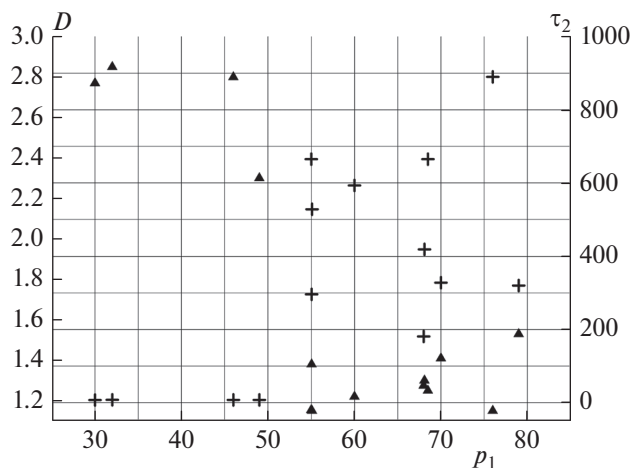


Рис. 2. Скорость волны D (\blacktriangle) и время τ_2 (+) в зависимости от давления p_1 в КНД в случае использования H₂ в качестве газа-толкателя.

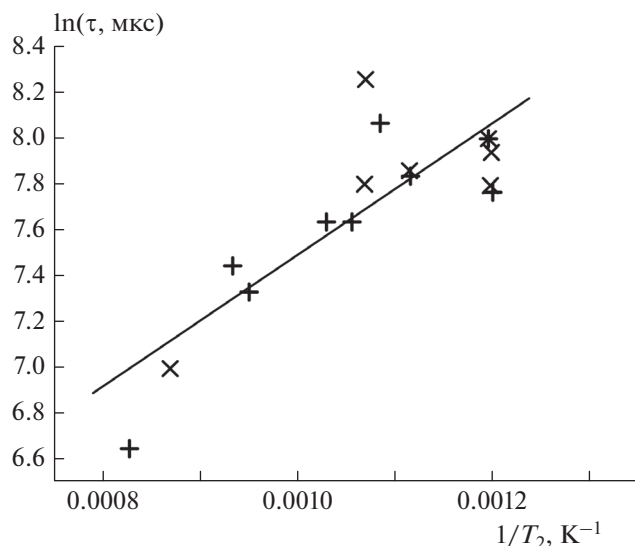


Рис. 3. Зависимость $\ln \tau$ от $1/T_2$.

погрешностей используемых измерительных приборов и точности аппроксимации энтальпии. Согласно проведенному анализу здесь и ниже все представленные значения τ_2 меньше времен прихода как контактной поверхности, так и отраженной волны.

Кроме того, были проведены опыты, когда в качестве толкающего газа использовался He. В

данном случае детонация не наблюдалась. По мере увеличения p_1 наблюдался рост τ .

В табл. 2 приведены значения параметров, полученных во всех представленных выше опытах в ОУВ. Здесь p_1 приведено в Торр, D – в км/с, p_2 – в бар (давление за фронтом ПУВ), T_2 – в К (температура за фронтом ПУВ). Следует отметить, что τ_2 и τ выражены в мкс.

На рис. 3 показана зависимость $\ln \tau$ от $1/T_2$ для случаев использования H_2 (+) и He (x) в качестве толкающих газов в пренебрежении зависимости от давления p_2 , которое изменяется не более чем в 3 раза. Видно, что, как и в большинстве случаев, с ростом T_2 значения τ уменьшаются. Никакой аномалии не обнаружено. Рисунок 3, кроме того, наглядно демонстрирует отсутствие влияния толкающего газа на физико-химические процессы в области ударно-нагретого газа. Об этом свидетельствует фактическое совпадение областей расположения символов (+ и x). Приведенная на этом рисунке прямая есть результат обработки представленных данных методом наименьших квадратов. Ее аналитическое выражение имеет вид

$$\ln \tau = 4.60(\pm 0.58) + 2880(\pm 547)/T_2.$$

Отсюда следует, что энергия активации начальной стадии брутто-процесса горения метана в диапазоне температур 930–1200 К равна $E_a = (5723 \pm 1086)$ кал/моль.

Для сравнения аналогично были рассчитаны значения τ из [2], полученные в ОУВ в диапазоне давлений 14–18 бар при различных температурах (1035–1345 К). Оказалось, что

$$\ln \tau = -0.52(\pm 0.71) + 8983(\pm 840)/T_2,$$

а $E_a = (17850 \pm 1667)$ кал/моль. Как видно, в последнем случае E_a в 3 раза превышает предыдущую величину. Это указывает на то, что при низких давлениях механизм окисления метана несколько другой, чем при высоких.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты по измерению времени задержки воспламенения метановоздушной смеси при температурах 800–1200 К и давлениях 0.8–2.4 бар заполняют пробел, существующий в известных экспериментальных данных, так как в литературе подобные результаты не были найдены. Они могут быть полезны как для практики, так и для уточнения кинетических схем, особенно при температурах ниже 1200 К. Достоверность методики измерения τ в ПУВ подтверждается сопоставлением его значений, полученных в представленной работе в ОУВ, и данных из [2].

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер 0089-2019-0017).

Таблица 2. Результаты опытов в ПУВ

p_1	D	T_2	p_2	τ_2	τ	Толкающий газ
68	1.75	947	1.0	181	876	H_2
70	1.41	1071	1.75	328	1700	H_2
79	1.53	1208	2.36	320	1765	H_2
68	1.30	971	1.46	419	2060	H_2
76	1.15	831	1.27	890	3963	H_2
68.5	1.25	922	1.36	665	3170	H_2
60	1.22	896	1.12	593	2517	H_2
55	1.154	836	0.917	665	2964	H_2
55	1.38	1052	1.322	296	1516	H_2
55	1.15	833	0.908	528	2345	H_2
27	1.48	1150	0.743	202	1085	He
44	1.26	934	0.900	717	2430	He
52	1.15	834	0.852	661	2416	He
55	1.26	934	1.08	803	3842	He
62	1.22	897	1.15	553	2577	He
71	1.15	834	1.17	629	2792	He

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Заманский В.М., Борисов А.А.* // Итоги науки и техники. Сер. "Кинетика и катализ". Т. 19. М.: ВИНТИ, 1989.
2. *Huang J., Hill P.G., Bushe W. K., Munshi S.R.* // Combust. and Flame. 2004. V. 136. P. 25.
3. *Азатян В.В., Прокопенко В.М., Чапышева Н.В., Абрамов С.К.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 71.
4. *Куликов С.В., Червонная Н.А.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 1. С. 66.
5. *Тереза А.М., Андержанов Э.К.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 8. С. 58.
6. *Власов П.А., Демиденко Т.С., Смирнов В.Н., Тереза А.М., Аткин Э.В.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 11. С. 54.
7. *Tsuboi T., Wagner H.G.* // Proc. 15th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1974. P. 883.
8. *Petersen E.L., Rohrig M., Davidson D.F., Hanson R.K., Bowman C.T.* // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1996. P. 799.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. I. Кн. вторая. М.: Наука, 1978.
10. *Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И.* Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.