

УСКОРЕНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАНОКИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА, ПРОИЗВЕДЕННОГО В ХИМИЧЕСКОМ ГЕНЕРАТОРЕ

Н. П. Вагин¹, И. В. Кочетов^{1,2}, А. П. Напартович^{1,2}, Н. Н. Юрышев¹

Впервые экспериментально продемонстрировано ускорение воспламенения в потоке смеси метана с кислородом при добавлении в смесь кислорода в электронно-возбужденном состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$, произведенного в химическом генераторе.

Ключевые слова: время воспламенения, синглетный кислород, модель горения, метанокислородная смесь.

Проблема сокращения времени воспламенения горючих смесей с воздухом актуальна для ряда технологий. Один из примеров – гиперзвуковые прямоточные воздушно-реактивные двигатели, скорость газового потока в которых должна быть сверхзвуковой на всей длине. Фундаментальная проблема, стоящая перед разработчиками таких двигателей, заключается в уменьшении времени воспламенения топливно-воздушной смеси. В ряде работ (см. обзор [1] и цитируемую в нем литературу) обсуждается возможность применения кислорода в электронно-возбужденном состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$ для ускорения воспламенения топливно-воздушных смесей.

Современные газовые турбины, работающие на природном газе, для уменьшения концентрации окислов азота на выходе используют обедненные газовые смеси, для которых температура в камере сгорания невелика. При этом возникает проблема устойчивости воспламенения [2]. Добавление во входящий поток молекул кислорода в электронно-возбужденном состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$ может привести к повышению устойчивости воспламенения.

Особенностью молекул кислорода в состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$ (в дальнейшем будем называть его синглетным кислородом (СК)) является высокая по сравнению с невозбужден-

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: vaginnp@sci.lebedev.ru.

² ГНЦ РФ «Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований», 142190 Россия, Троицк, ул. Пушкиных, владение 12.

ным молекулярным кислородом химическая активность. Это состояние характеризуется большим радиационным временем жизни, около 72 минут [3], и малой скоростью столкновительной релаксации [4]. СК можно производить в электрическом разряде [5] или в химическом генераторе [6].

Роль СК в горении водородно-воздушных смесей исследовалась во многих работах. В работах [7, 8] впервые наблюдалось увеличение скорости распространения пламени в смеси H_2-O_2 , которое было приписано добавлению СК, получаемого в электрическом разряде. Теоретически влияние СК на время воспламенения водородно-воздушной смеси изучалось в работах [9, 10].

В работах [11, 12] приводятся экспериментальные данные по влиянию СК, генерируемого в разряде, на длину воспламенения смеси H_2-O_2 в проточном реакторе. Концентрация СК в кислороде варьировалась в диапазоне (0–6)%. Для получения СК в разряде требуются весьма большие удельные энергозатраты, что неизбежно приводит к диссоциации молекулярного кислорода и образованию озона. И атомы кислорода, и молекулы озона обладают повышенной химической активностью и могут оказать существенное влияние на процесс воспламенения. Для устранения атомарного кислорода авторы работ [11, 12] используют покрытие стенок разрядной и дрейфовой трубок плёнкой HgO , но надёжность данных, полученных таким образом, на наш взгляд, остаётся под вопросом.

Результаты детальных двумерных расчётов процесса воспламенения для условий экспериментов [11, 12] приведены в [13]. Исследована степень влияния СК, атомарного кислорода и озона на время воспламенения водородно-кислородной смеси. Путём сопоставления измеренной и расчетной длины воспламенения доля реакционного канала при столкновении молекулы СК с атомарным водородом и образованием OH была оценена величиной 10%.

В работах [14, 15] сообщается об экспериментальном наблюдении уменьшения длины воспламенения водородно-кислородных смесей в проточном реакторе при добавлении СК, производимого в химическом генераторе. Измерена зависимость длины воспламенения от концентрации СК. Сопоставлением с расчетом доля того же реакционного канала оценена величиной (10–20)%.

В работах [16, 17] была сформулирована модель горения для описания влияния СК на воспламенение метановоздушных смесей. В работе [17] рассчитывалась скорость распространения ламинарного пламени как функция концентрации СК. В кинетической модели использовались отобранные авторами значения констант скоростей для хими-

ческих реакций с участием $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ для следующих углеводородов: CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 . Показано, что при наличии 10% СК скорость пламени возрастает в 1.7 раза для обедненной смеси (с коэффициентом избытка водорода $\phi = 0.45$) при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Авторы работы [18] выполнили детальный квантово-химический расчет констант скоростей химических реакций метана и его производных с участием СК. Предложен механизм, основанный на реакции $CH_4 + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow CH_3 + HO_2$. Сделан вывод о высокой чувствительности результатов к выбираемым каналам промежуточных реакций.

Электроразрядные генераторы могут представлять практический интерес для иницирования горения. Однако, поскольку они производят наряду с СК атомарный кислород и озон, описание экспериментальных данных требует развития детальной теории плазмохимического механизма. Химический генератор синглетного кислорода на основе реакции хлорирования щелочного раствора перекиси водорода позволяет получить на выходе смесь с высокой концентрацией СК в отсутствие других химически активных компонент. Барботажный генератор такого типа широко использовался в работах по созданию химического кислородно-йодного лазера [6, 19]. Насколько нам известно, до настоящего времени эксперименты по горению метана с добавлением СК, производимого чисто химическим способом, не проводились.

Настоящая работа посвящена проверке этой возможности и отработке методики применения химического генератора СК для подобных исследований на примере метано-кислородной смеси.

Экспериментальная установка. Схема эксперимента (рис. 1) аналогична использованной ранее [15] при изучении влияния синглетного кислорода на воспламенение водорода. Проточный реактор сделан на основе трубки из плавленого кварца длиной 50 см с внутренним диаметром 2 см. Нагреватель представлял собой нихромовую проволоку, намотанную на трубку между двумя слоями асбеста. Полная длина нагреваемой части составляла 40 см. Для измерения температуры газа на поверхность трубки под внутренним слоем асбеста помещались спай хромель-алюмелевых термопар на расстояниях 5 см (T_1) и 24 см (T_W) от входа потока в область нагревателя. Сигналы с термопар регистрировались мультиметрами Fluke 80 Series V. Для варьирования температуры стенок реактора нагреватель питался от ЛАТРа. Ближняя ко входу термопара дает меньшие значения температуры, которые зависят от величины напряжения питания, и разница $T_W - T_1$ составляет (100–130) К. Этот эффект обусловлен охлаждением стенок реактора

холодным входящим потоком и свидетельствует об эффективном теплообмене между стенками реактора и газовым потоком.

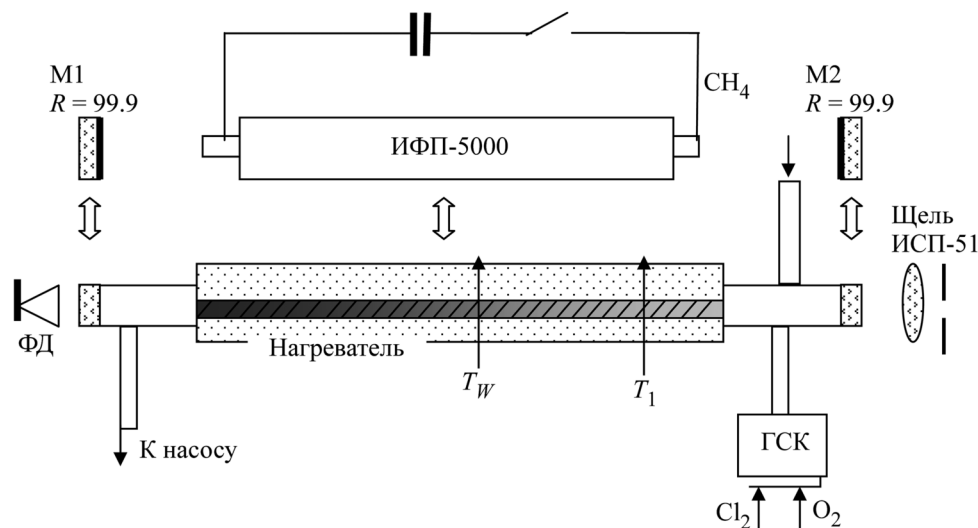


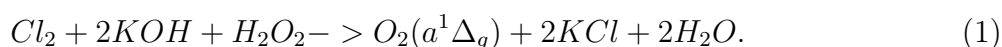
Рис. 1: Схема эксперимента.

Ввиду необходимости использования высокой температуры при работе с метаном визуальное детектирование воспламенения, использованное ранее в экспериментах с водородом, неприменимо из-за яркого свечения проволоки. Как было показано в экспериментах с водородом, при возникновении горения наблюдалось желтое свечение, обусловленное излучением натрия, осаждённого при промывке на внутренней поверхности реактора, что подтверждалось спектральными измерениями, выполненными с использованием спектрографа ИСП-51, оснащенного ПЗС-линейкой для регистрации спектров. Для интенсификации указанного свечения внутренняя поверхность трубки промывалась раствором поваренной соли. В экспериментах по воспламенению водорода было показано, что линии натрия присутствуют только при горении водорода. Связан ли этот эффект с увеличением температуры газовой смеси в результате её воспламенения или с передачей энергии электронно-возбужденных продуктов сгорания на электронные уровни натрия – выяснить не удалось.

Конструкция установки позволяла менять входное давление газа в диапазоне (6–13) Торр, температуру газа в диапазоне (730–1350) К. Расходы газов могли варьироваться в следующих пределах: СН₄ (8–25) Торр·литр/с, O₂ – (10–17) Торр·литр/с и Cl₂ – (6–17) Торр·литр/с. В экспериментах использовались чистый метан (99.9%), кислород и хлор технического класса чистоты (99.6%). Смеси необходимого состава приготавлива-

лись путем задания расхода компонентов, контролируемого ротаметрами марки РМФ (кислород и хлор) и РМ (метан). Для обеспечения постоянства давления на входе ротаметров газы подавались из мягких резервуаров, изготовленных из полиэтиленовой пленки.

Возбужденный кислород получался в реакции хлорирования щелочного раствора перекиси водорода в химическом генераторе барботажного типа, применяемом нами ранее в исследованиях химического кислородно-йодного лазера [6, 19]. Газожидкостную брутто реакцию, происходящую в химическом генераторе СК (ГСК), можно записать в виде:



Как следует из уравнения (1), количество исходно получаемого СК пропорционально расходу молекулярного хлора. Для нахождения выхода СК из генератора следует вычесть потери на тушение внутри генератора.

Концентрация СК в проточном реакторе определялась по уровню сигнала германиевого детектора ФД-10 (ФД на рис. 1), регистрирующего интенсивность люминесценции СК на длине волны 1.27 мкм, откалиброванного в режиме с известным выходом СК. Для калибровки детектора использовался так называемый “пороговый метод”, использованный ранее в работах с химическим кислородно-йодным лазером [19]. В этом методе вместо нагревателя вплотную к реактору монтировалась импульсная ксеноновая лампа (ИФП-5000), на торцах реактора устанавливались два зеркала М1, М2 с высоким коэффициентом отражения 99.9% на длине волны 1.315 мкм, соответствующей атомарным линиям йода. Вместо молекулярного водорода подавался газ CF_3I . При импульсном облучении смеси CF_3I с кислородом, образованным в химическом генераторе и содержащем некоторую часть СК, происходила диссоциация CF_3I с образованием атомарного йода. Концентрация атомарного йода на два-три порядка была меньше, чем концентрация молекулярного кислорода. Возбуждение с СК передавалось на атомарный йод, и на его переходах возникала генерация. Добавление невозбужденного кислорода к потоку из химического генератора приводило к снижению содержания СК и затуханию генерации. Срыв генерации при комнатной температуре соответствовал содержанию СК, равному 15% [6]. Знание общего давления кислорода в этих условиях и величины сигнала детектора люминесценции СК на длине волны 1.27 мкм позволяло калибровать соотношение уровня сигнала детектора и величины парциального давления СК.

На выходе барботажного химического генератора, как правило, присутствуют пары воды. Сравнение давлений в реакторе при одинаковом расходе газов для случая “су-

ного” и заряженного генератора показывает наличие паров воды с давлением порядка 0.75 Торр.

В стандартных режимах работы химического генератора синглетного кислорода наблюдалась практически полная “переработка” молекулярного хлора в молекулярный кислород.

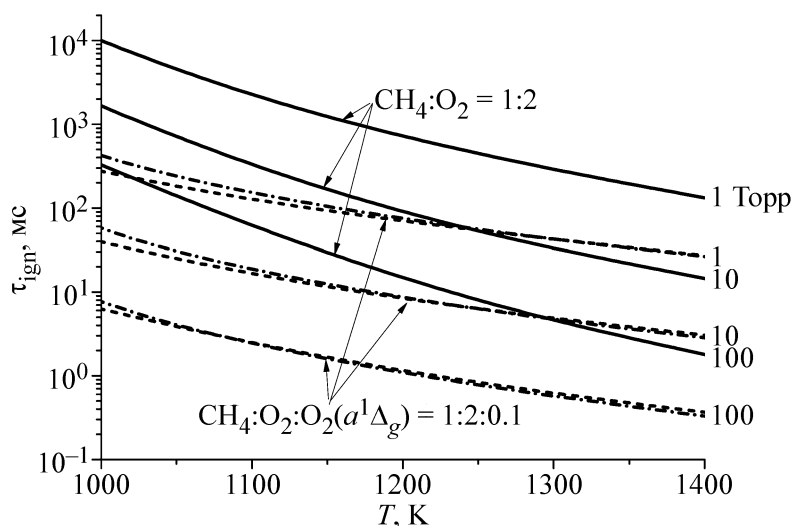


Рис. 2: Расчетная зависимость времени воспламенения от температуры газа при разных давлениях. Стехиометрическая смесь метана с кислородом, сплошные линии – без СК, все прерывистые – 5% СК. Штриховые линии – механизм горения [18], штрихпунктирные линии – константы с участием СК взяты из работы [17].

Теоретическая модель. Оценка числа Рейнольдса для условий эксперимента дает величину порядка нескольких десятков. При столь малых числах Рейнольдса течение газовой смеси в трубке является пуазейлевским, в котором скорость заметно меняется по радиусу трубки. При этом время перемешивания компонент газа по сечению за счет диффузии мало. Характерное время диффузии порядка 1 мс, что значительно меньше времени пребывания порции газа в зоне нагрева. Это означает, что газ быстро перемешивается по сечению трубки и можно пользоваться однородной моделью, где скорость движения порции газа определяется из условия заданного расхода. В экспериментах скорость газа составляла (30–60) м/с.

Оценка времени установления радиального профиля температуры дает величину ~ 1 мс, что соответствует длине (3–6) см. Мощность нагрева смеси газа электрическим нагревателем составляла (100–400) Вт.

Одномерное моделирование воспламенения в проточном реакторе, как и в работах [11, 12], осуществлялось в приближении движения “газовой пробки” с заданной начальной температурой, равной T_W без учета теплопроводности газа. Использовалась программа Chemical Workbench (CWB 4.0.9150, www.kintech.ru) [20]. Возможность использования такого подхода обеспечивается быстрым диффузионным перемешиванием атомов и радикалов, образующихся в результате химических реакций, за счет быстрой диффузии по радиусу трубки по сравнению с временем пребывания “газовой пробки” в реакторе в условиях эксперимента (низкие давления и небольшой радиус трубки). Подтверждением этого является плоский фронт воспламенения, полученный в результате двумерного моделирования с использованием уравнения Навье–Стокса для условий, близких к нашим [13].

Для моделирования использовались два механизма горения. Первый взят из работы [18]. Он создан на основе механизма низкотемпературного воспламенения метана [21], в который добавлены четыре реакции СК с CH_4 и CH_3 . Второй механизм состоит из механизма низкотемпературного воспламенения метана [21], в который включены реакции с участием СК, взятые из механизма воспламенения [17]. Обе модели горения были любезно предоставлены М. А. Деминским и А. В. Лебедевым.

Термодинамические данные для расчета обратных реакций и теплоемкости взяты из базы данных [22]. Расчеты выполнялись в предположении $P = \text{const}$. В расчетах время воспламенения определялось моментом времени, соответствующим максимуму производной температуры газа.

Результаты моделирования, измерений и обсуждения. Были выполнены расчеты времени воспламенения в зависимости от начальной температуры газа для стехиометрической смеси метана с кислородом и при добавлении в эту смесь 5% СК для давлений 1, 10 и 100 Торр. Результаты представлены на рис. 2. Сплошные линии соответствуют расчетам без СК. Пунктирная линия – расчеты с использованием первой модели горения, штрихпунктирные – с использованием второй модели горения. Обе модели дают близкие значения времен воспламенения в диапазоне давлений 1–100 Торр и температур 1000–1400 К. Небольшое отличие начинается при температуре ниже 1000 К. При дальнейшем снижении температуры до 800 К, вторая модель предсказывает времена воспламенения на порядок большие, чем первая модель в диапазоне давлений 1–100 Торр. При температуре 1000 К добавление 5% СК (по отношению к молекулярному кислороду) уменьшает время воспламенения в 40 раз, при увеличении температуры до 1400 К это уменьшение не столь значительное и составляет 6 раз.

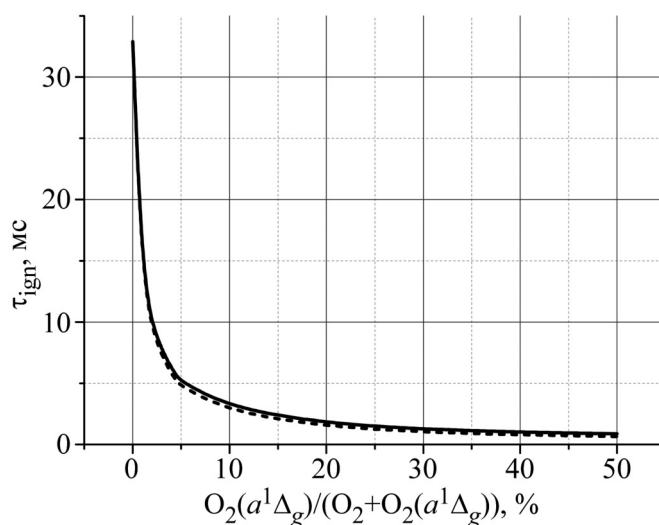


Рис. 3: Расчетная зависимость времени воспламенения от концентрации СК. Сплошная линия – механизм горения [18], штриховая линия – константы процесса с участием СК взяты из работы [17]. $\text{CH}_4:(\text{O}_2 + \text{O}_2(a^1\Delta_g)) = 1 : 2$, $P = 9.8 \text{ Торр}$, $T = 1300 \text{ К}$.

На рис. 3 показано влияние концентрации синглетного кислорода на расчетное время воспламенения для стехиометрической смеси при начальной температуре 1300 К и давлении 9.8 Торр. Обе модели дают близкие результаты. Заметим, что при увеличении концентрации синглетного кислорода до 2.5% происходит резкое уменьшение времени

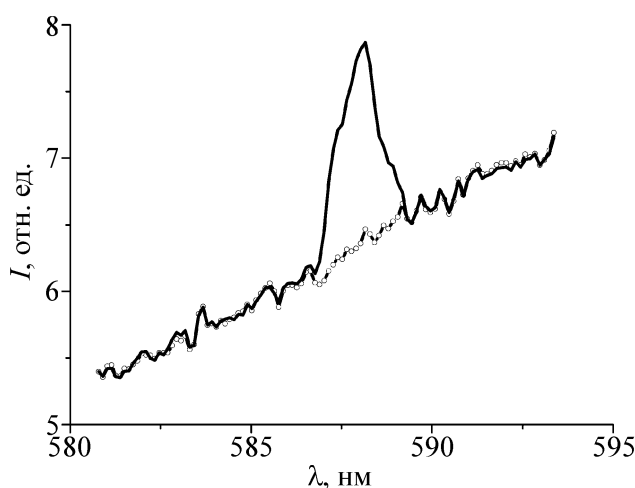


Рис. 4: Измеренный спектр излучения без СК – сплошная линия с маркерами и при наличии 4.5% СК – штриховая линия. $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1 : 2$, $P = 9.8 \text{ Торр}$, расход CH_4 – 23.6 литр·Торр/с, $\text{O}_2 + \text{Cl}_2$ – 12 литр·Торр/с, $T_W = 1320 \text{ К}$.

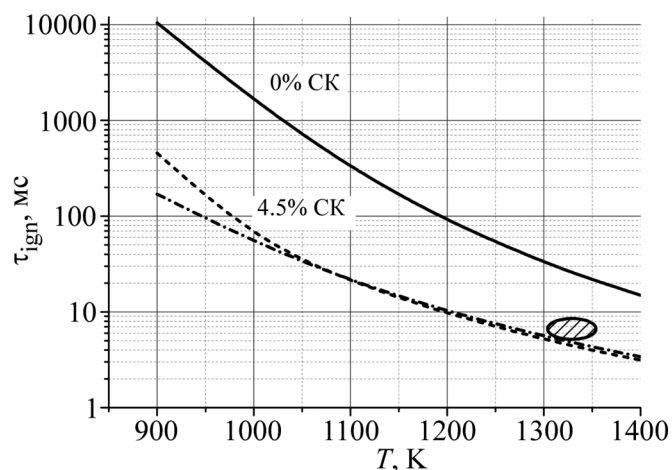


Рис. 5: Сопоставление расчетного времени воспламенения с наблюдаемым в эксперименте. Расчет: сплошная линия 0% СК, штрихпунктирная и пунктирная линии – расчет с 4.5% СК механизм горения [18] и константы с участием СК взяты из работы [17], соответственно. Заштрихованная область – эксперимент. Остальные экспериментальные условия соответствуют рис. 4.

воспламенения, далее время воспламенения уменьшается медленнее. Увеличение концентрации СК с 0 до 2.5% приводит к уменьшению времени воспламенения в 4 раза. При увеличении концентрации СК с 0 до 50% время воспламенения уменьшается в 37 раз.

В эксперименте воспламенение метаноокислородной смеси определялось по появлению в спектре излучения неразрешенного дублета натрия (588.995 нм и 589.592 нм). Спектр излучения регистрировался с торца трубки реактора, а длина воспламенения бралась равной 40 см. На рис. 4 показаны спектры излучения без СК (сплошная линия с маркерами) и при содержании в смеси 4.5% СК (сплошная линия).

На рис. 5 показано сопоставление расчетных данных с экспериментально найденной областью воспламенения по появлению дублета натрия в спектре. Расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментально найденным временем воспламенения.

Заключение. Впервые экспериментально продемонстрировано уменьшение времени воспламенения метанокислородной смеси при добавлении в неё кислорода в электронно-возбужденном состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$, производимого в химическом генераторе. Расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными наблюдениями.

Авторы выражают благодарность М. А. Деминскому и А. В. Лебедеву за предоставление моделей горения смеси метана, кислорода и синглетного кислорода.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 13-02-00303) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН № I.13П.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] S. M. Starikovskaia, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 353001 (2014).
- [2] M. Deminsky, I. Chernysheva, A. Napartovich, et al., Plasma-assisted combustion for gas turbine application, 20th International Symposium on Plasma Chemistry, July 24-29, Philadelphia, USA, 2011. <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc20/698.pdf>
- [3] H. C. Miller, J. E. McCord, J. Choy, and G. D. Hager, *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer* **69**, 305 (2001).
- [4] R. P. Wayne, in: Singlet molecular oxygen Advances in Photochemistry vol. 7, ed. J. N. Pitts, G. S. Hammond and W. A. Noyes Jr (New York: Wiley-Interscience), pp. 311-71 (1969).
- [5] A. A. Ionin, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich and N. N. Yuryshv, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, R25 (2007).
- [6] Н. Н. Юрышев, *Квантовая электроника* **23**, 583 (1996).
- [7] В. Я. Басевич, С. М. Когарко, *Кинетика и катализ* **7**, 393 (1966).
- [8] V. Ya. Basevich and A. A. Belyaev, *Chem. Phys. Rep.* **8**, 1124 (1989).
- [9] A. M. Starik, N. S. Titova, L. V. Bezgin and V. I. Korchenov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 125210 (2008).
- [10] N. A. Popov, *Plasma Sources Sci. Technol.* **20**, 045002 (2011).
- [11] V. V. Smirnov, O. M. Stelmakh, V. I. Fabelinsky, et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 192001 (2008).
- [12] В. В. Смирнов, А. М. Старик, О. М. Стельмах и др., *ДАН* **424**, 760 (2009).
- [13] A. A. Chukalovsky, K. S. Klopovsky, M. A. Liberman, et al., *Combust. Sci. Technol.* **184**, 1768 (2012).
- [14] Н. П. Вагин, И. В. Кочетов, А. П. Напартович, Н. Н. Юрышев, Сборник трудов VII Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново, 2014 (Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 2014).
- [15] Н. П. Вагин, И. В. Кочетов, А. П. Напартович, Н. Н. Юрышев, Препринт ФИАН № 23 (ФИАН, М., 2014). <http://preprints.lebedev.ru/?p=6009>.

- [16] А. М. Старик, Н. С. Титова, *ЖТФ* **74**, 15 (2004).
- [17] A. M. Starik, V. E. Kozlov, N. S. Titova, *Combustion and Flame* **157**, 313 (2010).
- [18] A. V. Lebedev, M. A. Deminsky, A. V. Zaitzevsky, and B. V. Potapkin, *Combustion and Flame* **160**, 530 (2013).
- [19] Н. П. Вагин, Д. Г. Карапетян, А. Ф. Коношенко и др., *Труды ФИАН* **194**, 114 (1989).
- [20] M. Deminsky, V. Chorkov, G. Belov, et al., *Comput. Mater. Sci.* **28**, 169 (2003).
- [21] М. А. Деминский, И. В. Чернышева, С. Я. Уманский и др., *Химическая физика* **32**, 24 (2013).
- [22] <http://www.kintechlab.com/products/kintechdb/>.

Поступила в редакцию 21 мая 2015 г.