

УДК 533.6.011.72:541.126.2

**ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЁН ЗАДЕРЖКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАНА
В ВОЗДУХЕ НА УСТАНОВКЕ «УДАРНАЯ ТРУБА» ПРИ НИЗКИХ
НАЧАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ**

© 202 г. Ежов В.М.^{1,2}, Куликов С.В.¹, Мягков Ю.П.¹, Папанов О.А.^{1,3},
Червонная Н.А.¹, Яновский Л.С.^{1,2,4}

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

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

³*Московский государственный университет им. Ломоносова,
Москва, Россия*

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

E-mail: kuls@icp.ac.ru

Поступила в редакцию

после доработки

принята в печать

Исследовано явление задержки воспламенения стехиометрической метановоздушной смеси на ударной трубе. Опыты, в отличие от большинства других подобных экспериментов, были проведены в

падающих ударных волнах. Это позволило получить более надёжные результаты, рассчитывая по измеренной скорости падающей волны параметры за её фронтом. Начало химического процесса и, соответственно, воспламенения определялось по появлению излучения радикала OH^* . В качестве толкающего газа использовались H_2 и He . Измерены времена задержки воспламенения в диапазоне 870-4000 мкс для области начальных температур смеси 800 - 1200К и давлений 0.8 – 2.4 бар. Данные по временам задержки воспламенения при таких низких давлениях в литературе не были обнаружены.

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

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведутся обширные исследования воспламенения горения различных газоздушных смесей, в том числе, и метановоздушных смесей [1-8]. Значительная часть этих работ была проведена с использованием ударных труб (УТ) в отражённых 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. ОУВ позволяют использовать волны меньшей интенсивности для получения высоких температур и давлений, однако при этом однородность исследуемой газовой смеси невысока, и затрудняется расчёт начальных параметров окисления метана в воздухе [2] в области, примыкающей к торцу УТ, после отражения ударной волны (УВ).

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

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

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

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА НА УДАРНОЙ ТРУБЕ

Использовалась установка ИПХФ РАН «Ударная труба», аналогичная описанной в [4]. Схема установки представлена на рис. 1, где также показаны ёмкости 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. КВД и КНД разделены между собой металлической диафрагмой. Перед началом опытов КВД и КНД откачивались до остаточного давления не более 10^{-2} мм рт. ст. КВД наполнялась толкатюшим 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 .

Воздух брался из атмосферы и осушался, проходя через прокаленный CaCl_2 . Доля воздуха бралась такой, чтобы на одну молекулу CH_4 приходилось 2 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 отклонение 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 увеличение давления (p_1) в КНД уменьшает 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 (τ_2) в ПУВ определялось по появлению излучения, а именно: как интервал времени между прохождением ПУВ и моментом, когда уровень сигнала излучения чётко превышал уровень шума. В силу того, что τ_2 измерялось в движущемся газе, оно пересчитывалось в τ . При этом использовалось известное соотношение [10]:

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

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 CH_4 -воздух в ПУВ. Наиболее подходящими для сравнения оказались результаты, полученные в ОУВ [2]. Поэтому УТ ИПХФ РАН 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 пьезо-электрического 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 таблице 1 приведены полученные авторами результаты и, для сравнения, данные [2]. Здесь p_1 – давление перед фронтом ПУВ, приведенное в мм. рт. ст. или в

Торр, p_5 (бар) – давление за фронтом ОУВ, T_5 (К) – температура за фронтом ОУВ. Следует отметить, что τ выражено в мкс (10^{-6} с). Кроме того, в силу неподвижности газа за фронтом ОУВ в целом τ определяется непосредственно в эксперименте, то есть нет необходимости в пересчёте, как это требуется при использовании ПУВ. Параметры со звёздочками являются данными [2]. В последнем столбце указано, какой газ использовался в качестве толкающего газа. Из полученных результатов здесь представлены только те, у которых p_5 и T_5 были 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 отражённой волны и моментом наибольшего нарастания давления (максимума dp/dt). Поэтому, кроме приведённых в таблице 1 значений τ (определённых как в разделе 1), были представлены ещё величины интервала времени между прохождением отражённой волны и моментом появления первого максимума сигнала фотоумножителя. Эти времена напечатаны жирным шрифтом. Очевидно, что они должны лучше соответствовать временам, заимствованным из работы [2]. Действительно, значения времен, отмеченные жирным шрифтом, оказались гораздо ближе к значениям τ^* , чем времена, напечатанные обычным шрифтом. 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 H_2 в качестве толкающего газа. На нем, помимо скорости волны, представленной в км/с, (\blacktriangle) приведены измеренные значения τ_2 , (мкс) (+). Видно, что при $p_1 \leq 49$ Торр наблюдается детонация, о чем свидетельствуют высокие значения скорости D ($D > 2.2$ 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 погрешностей используемых измерительных приборов и точности аппроксимации энтальпии. Согласно проведенному анализу, здесь и ниже все представленные значения τ_2 меньше интервалов времени прихода как контактной поверхности, так и отражённой 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 таблице 2 приведена полная информация обо всех представленных выше опытах в ОУВ. Здесь p_1 приведено в мм. рт. ст. или 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 (10^{-6} с).

На рис. 3 показана зависимость $\ln(\tau)$ от $1/T_2$ для случаев использования H_2 (+) и He (x) в качестве толкающего газа в пренебрежении зависимости от давления p_2 , которое меняется не более, чем в 3 раза. Здесь τ представлено в мкс, $T_2 -$ в К. Видно, что с ростом T_2 уменьшается τ , что соответствует большинству известных фактов. Никакой аномалии не обнаружено. Рис. 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 прямых и косых крестиков. Приведённая на этом рисунке прямая есть результат обработки представленных данных методом наименьших квадратов. Её аналитическое выражение:

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

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

Для сравнения аналогично были обработаны τ из [2], полученные в ОУВ в диапазоне давлений 14-18 бар при различных температурах (1035-1345К). 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 при температурах 800 - 1200К и давлениях 0.8 – 2.4 бар заполняют пробел в известных экспериментальных данных, т.к. в литературе подобные результаты не были обнаружены. Они могут быть полезны как для практики, так и для уточнения кинетических схем, особенно при температурах ниже 1200К. Достоверность методики измерения τ в ПУВ подтверждается сопоставлением полученных в представленной работе в ОУВ τ и в [2].

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. Регистрации: 0089-2019-0017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 *Заманский В.М., Борисов А.А.* // Механизм и промотирование самовоспламенения альтеративных горючих. Итоги науки и техники. Сер. кинетика и катализ. Механизм и промотирование самовоспламенения перспективных топлив. Т. 19. М.: ВИНТИ, 1989.
- 2 *Huang J., Hill P.G., Bushe W .K., Munshi S.R.,* // *Combust. Flame.* 2004. V. 136. P. 25.
- 3 *Азатян В.В., Прокопенко В.М., Чаньшева 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.* // *Fifteenth Symp. (Int.) Combust./Combust. Inst.* 1974. P. 883.
- 8 *Petersen E.L., Rohrig M., Davidson D.F., Hanson R.K., Bowman C.T* // *Twenty-Sixth Symp. (Int.) Combust./Combust. Inst.* 1996. P. 799.
- 9 Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. I. Книга вторая. М.: Изд. Наука, 1978.
- 10 *Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И.* Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.

REFERENCES

- 1 V. M. Zamansky, A. A. Borisov, *Mechanism and promotion of self-ignition of alternative fuels. Results of science and technology. Ser. kinetics and catalysis. Mechanism and promotion of self-ignition of perspective fuels* (**19**, Moscow: VINITI, 1989) [in Russian].
2. J. Huang, P.G. Hill, W.K. Bushe, S.R.Munshi, *Combust. Flame*, **136**, 25 (2004).
3. V.V. Azatian, V.M. Prokopenro, N.V. Chapisheva, S.K. Abramov, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **12**, No. 1, 103 (2018) DOI: 10.1134/S1990793118010049.
4. S.V. Kulikov, N.A. Chervonnaya, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **12**, No. 1, 98 (2018) DOI: 10.1134/S1990793118010098.
5. A.M. Tereza, E.K. Anderzhanov, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **13**, No. 4, 626 (2019) DOI: 10.1134/S1990793119040262.
6. P.A. Vlasov, T.S. Demidenko, V.N. Smirnov, A.M. Tereza, E.V. Atkin, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **10**, No. 6, 983 (2016) DOI: 10.1134/S1990793116060130.
7. T.Tsuboi, H.G.Wagner, *Fifteenth Symp. (Int.) Combust./Combust. Inst.*, 1974, 883.
8. E.L. Petersen, M Rohrig., D.F. Davidson, R.K. Hanson, C.T Bowman, *Twenty-Sixth Symp. (Int.) Combust./Combust. Inst.*, 1996, 799.
9. L.V. Gurvich, I.V. Veyts, V.A. Medvedev , G.A. Khachkuruzov, V.S. Yungman, G.A. Bergman , V.F. Baybuz, V.S. Iorish, G.N. Yurkov, S.I. Gorbov, L.F.Kuratova, N.P. Rtishcheva, I.N. Przheval'skiy, V.Yu Zitserman , V.Ya Leonidov, Yu S. Ezhov, S.E. Tomberg, I.I. Nazarenko, A.L. Rogatskiy, O.V. Dorofeeva , M.S. Demidova, *Thermodynamic properties of individual substances*. (**I**, part two, New York: Hemisphere Publishing, 1989).
10. Ye. V. Stupochenko, S. A. Losev, A. I. Osipov, *Relaxation in Shock Waves* (Berlin, Heidelberg: Springer, 1967).

MEASUREMENTS OF METHANE-AIR IGNITION DELAY AT THE "SHOCK TUBE" FACILITY AT LOW INITIAL PRESSURES

**V. M. Ezhov^{1,2}, C.V. Kulikov¹, Yu.P. Miagkov¹, O.A. Papanov^{1,3}, N.A.
Chervonnaya¹, L.S. Yanovskiy^{1,2,4}**

¹*Institute of problems of Chemical Physics, Rus.Ac.Sci., Chernogolovka, Russia*

²*Central Institute of Aviation Motor named after P. I. Baranov, Moscow, Russia*

³*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

⁴*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia*

The ignition delay of a stoichiometric mixture of methane and air on a shock tube was studied. Experiments, in contrast to most other similar experiments were conducted in incident shock waves. This allows to get a more reliable results by calculating the parameters behind the front from the measured velocity of the incident wave. The beginning of the chemical process and, accordingly, the ignition was determined by the appearance of radiation from the OH radical. H₂ and Xe were used as a pusher gases. The ignition delay was measured in the range of 870-4000 μs for the initial temperature of the mixture 800-1200K and pressures of 0.8-2 bar. Data on the ignition delay under a such low pressures were not found in publications.

Keywords: shock tube, shock wave, ignition delay, methane, air.

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

к статье В.М. Ежова

Рис. 1. Схема установки «Ударная труба»: 1 – КВД; 2 – КНД; 3 – смеситель; 4 – вакуумный насос; 5 – пьезо-электрические датчики; 6 – осциллограф; M_1 , M_2 , - манометры; Д – разделительная диафрагма.

Рис. 2. Скорость волны D и время τ_2 в зависимости от давления p_1 в КНД в случае использования H_2 в качестве газа–толкателя.

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

Таблица 1. Результаты опытов в ОУВ

p_1	D	p_5	T_5	τ	τ^*	T_5^*	p_5^*	ТОЛК.
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

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

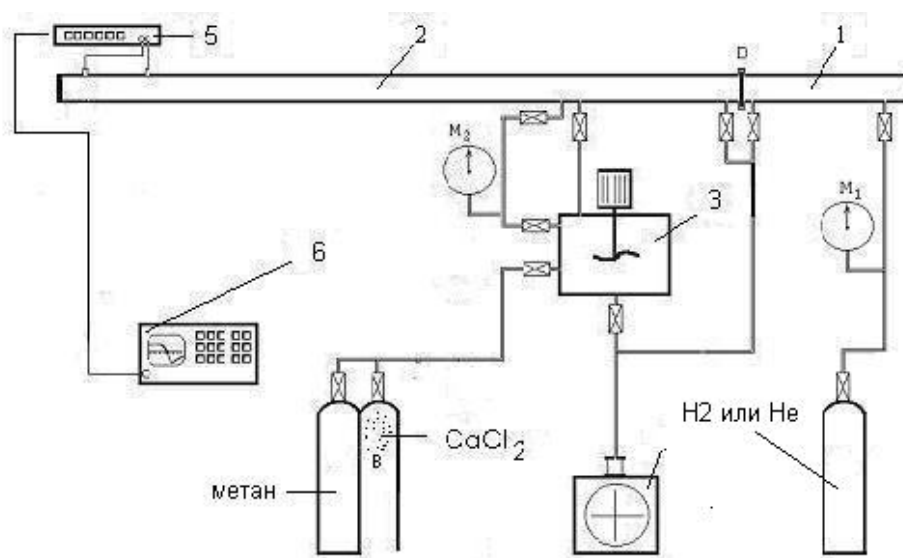


Рис. 1
к статье В.М. Ежова

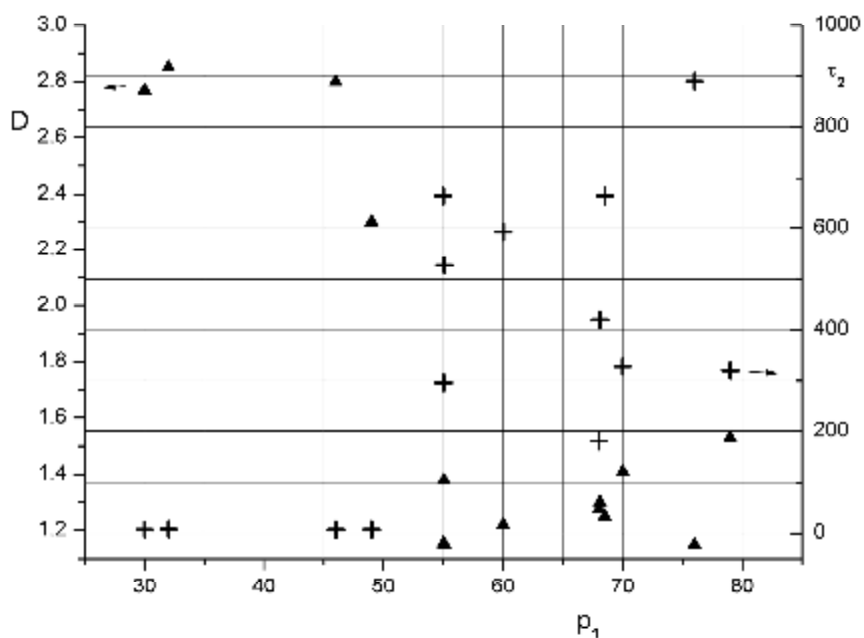


Рис. 2
к статье В.М. Ежова

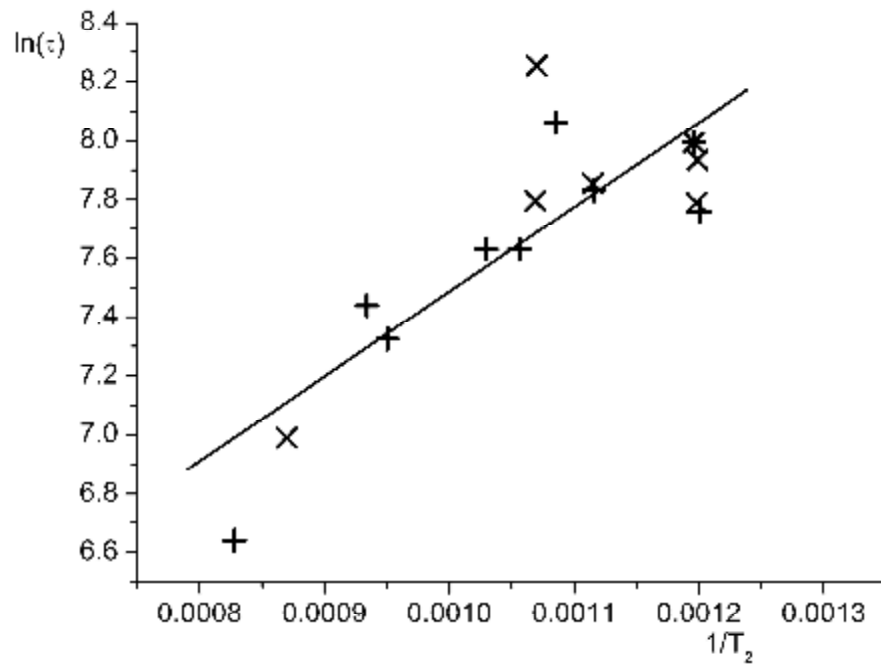


Рис. 3
к статье В.М. Ежова