

УДК 621.43.056+519.6

Д. А. ДОЛМАТОВ

Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», Украина

РАЗРЯДНОЕ СТИМУЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГОРЕНИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Рассмотрены закономерности физико-химических процессов высокотемпературного окисления газообразных углеводородов при наличии особенностей основной зоны горения (дополнительные активные частицы, высокочастотные вынужденные колебания параметров, слабая ионизация среды). Установлена взаимосвязь между параметрами зоны стимуляции и дополнительной эмиссией либо ингибирования образования оксидов азота за счет особенностей возбуждения химических связей реагентов. Выявлены зависимости эмиссионных и термодинамических показателей от энергии электронов стимулирующего разряда.

Ключевые слова: температура среды, механизм окисления азота, энергия разряда, скачок концентрации, пульсации параметров

Введение

Стимуляция как низкотемпературных, так и высокотемпературных пламен электромагнитными разрядами и полями представляет собой комплексный многопараметрический процесс, конечный эффект которого зависит от достаточно большого количества факторов. Наиболее принципиальное влияние на термодинамические и кинетические показатели стимулированных пламен оказывают температура стимулированной зоны, частотная и энергетическая характеристики разряда, химический состав среды, в том числе - содержание короткоживущих промежуточных компонент [1, 2, 3]. Участие как свободных электронов разряда, так и тяжелых атакующих частиц (ионы и электронейтральные частицы в возбужденных состояниях) может, в зависимости от условий протекания реакций, приводить как к существенной перестройке течения, так и к незначительным количественным изменениям конечного состава выхлопных газов (в первую очередь к росту либо снижению эмиссии оксидов азота и остаточных углеводородов).

Численное и натурное исследование влияния изменения параметров разряда и среды на параметры пламени представляет собой первоочередную задачу с точки зрения создания научной базы для разработки методов управления скоростью горения и эмиссионными показателями авиационных камер сгорания. Также, в силу малоизученности и существования неопределенного количества внутренних взаимосвязей, необходимым условием для успешного применения стимуляции является изучение влияния соотношения интенсивностей ионных, электронных и возбужденных реакций.

Математическое моделирование стимулированного горения

Основой математической модели, применяемой для численного моделирования процессов в реагирующей среде при электрической стимуляции, является система уравнений неразрывности, Навье - Стокса и энергии для многокомпонентной реагирующей среды, дополненные уравнениями Максвелла и Больцмана в приближении Фоккера - Планка для определения распределения электронов по энергиям и компонентам скорости [4, 5]:

$$\frac{\partial D^i}{\partial x^i} = \rho, \quad (1)$$

$$\frac{\partial B^i}{\partial x^i} = 0, \quad (2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (4)$$

$$f = f_0 + f_1 = \sum_{i=0}^{\infty} P_i f_i, \quad (5)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} \vec{p} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \vec{F} = \vec{I}_c, \quad (6)$$

$$C \frac{\partial f_0}{\partial t} - \vec{\nabla} \left(\psi \left(\vec{\nabla} f_0 + \vec{\nabla} \varphi \frac{\partial f_0}{\partial E_q} \right) \right) - \frac{\partial}{\partial E_q} \left(\psi \vec{\nabla} \varphi \left(\vec{\nabla} f_0 + \vec{\nabla} \varphi \frac{\partial f_0}{\partial E_q} \right) \right) = C \Sigma, \quad (7)$$

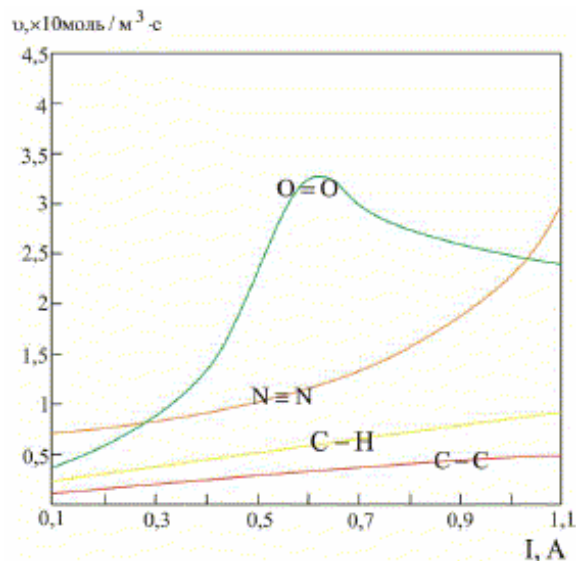
$$f_1 = -\frac{C}{v} \bar{\nabla} f_0 - (\bar{\nabla} \varphi) \frac{C}{v} \frac{\partial f_0}{\partial E_q}, \quad (8)$$

где ρ – плотность электрических зарядов, \vec{j} – вектор плотности электрического тока, \vec{E} и \vec{H} – векторы напряженности электрического и магнитного поля соответственно; \vec{D} и \vec{B} – электрическая и магнитная индукция соответственно; χ^i – контравариантный базис, f_1 – анизотропная поправка, f_0 – первый член скалярного разложения функции f в ряд, \vec{p} – вектор импульса электрона, m – масса электрона, \vec{F} – суммарный вектор внешнего электромагнитного поля; \bar{I}_c – интеграл столкновений; φ – электростатический потенциал; E_q – приведенная кинетическая энергия, Σ – источниковая функция для неупругих столкновений, ψ – коэффициент упругих столкновений, ν – частота упругих столкновений [4, 5].

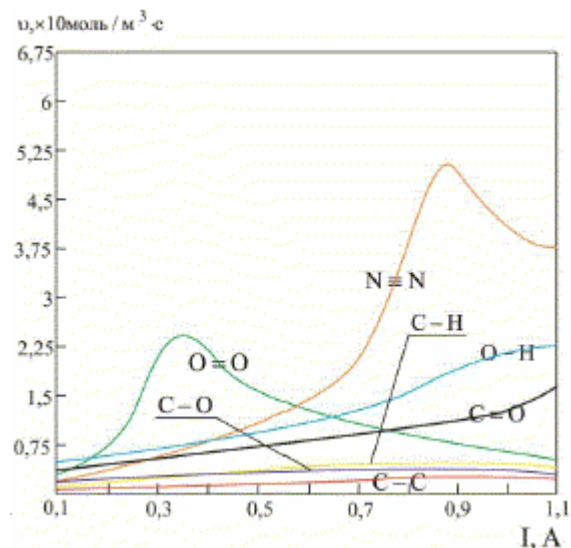
Скорость электрохимической реакции, за исключением некоторых рассмотренных ниже групп, удобно представлять как математическое ожидание интенсивности рассеивания электронов. В ходе численного исследования процессов возбуждения – релаксации компонент смеси были получены данные для смесей различного начального состава при свободном распространении пламени со скоростью фронта в диапазоне от 5 до 50 м/с в неподвижной среде, представляющей собой однородную внутренность сферической бомбы с диаметром свыше 2 м, что необходимо для соблюдения принципа заведомого превышения времени распространения пламени до твердой границы над максимальным теоретически возможным масштабом времени реакций, который в данном случае составляет 1 мс. Выполнено моделирование интенсивности электрохимических реакций для трех основных зон: предпламенного участка с нулевой интенсивностью термических реакций до включения разряда; участка фронта пламени с квазистационарным по контрольным компонентам процессом формирования кинетических цепей реакций; запламенного участка с развитой нестационарной химической кинетикой при различном содержании продуктов сгорания и промежуточных реагентов.

На рис. 1 представлены результаты исследования скоростей электрохимических реакций для предпламенного участка в различные моменты времени (фронт пламени предполагается достаточно удаленным для исключения связанных с ним эффектов, в частности теплопроводности и переноса массы); общее время разряда принято $\tau_d = 2,5$ мс, окис-

литель – воздух с нулевым начальным содержанием NO_x и CN .



а



б

Рис. 1. Скорости реакций возбуждения связей, $\bar{\varepsilon}_e = 5,5$ эВ, $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$

а – 100 мкс; б – 1200 мкс

Рисунок 1, а, соответствующий начальной стадии процессов в разряде, отличается почти полным отсутствием реакций со связями, входящими в состав частично и полностью окисленных углеводородов в силу отсутствия таковых в начальной инертной смеси. Ярко выражен конкурентный характер соотношений между возбуждением молекулярного кислорода и азота, причем по мере увеличения силы тока свыше 0,62 А интенсивность возбуждения O_2 начинает снижаться, вклад же N_2 монотонно возрастает во всем диапазоне исследования. Несмотря на значительное содержание метана в смеси, инте-

гральные транспортные сечения возбуждения связей С – С и С – Н остаются слишком маленькими для сколь-либо заметной конкуренции с основными электрохимическими процессами, что представляет собой значительный интерес в свете вполне сопоставимых с $O=O$ и $N\equiv N$ сечениями ионизации соответствующих связей. В целом следует отметить, что представленные на рис. 1, а результаты приблизительно соответствуют процессам при искровом поджиге предварительно перемешанной смеси, а при электрохимической стимуляции пламени, видимо, имеют место быть в непосредственной окрестности катодной зоны при раннем размещении разряда ($\bar{x} \leq 0,1$).

Принципиально иная картина наблюдается в момент времени 1,2 мс (рис. 1, б). По причине наличия сильного стимулятора в виде стационарного разряда с температурой ствола свыше 3000 К, значительно превышающей температуру зажигания даже без учета энергии свободных электронов, к рассматриваемому моменту времени в предпламенном объеме происходит поджигание топливоздушной смеси, что выражается в возникновении существенного числа промежуточных и окончательных продуктов сгорания, включая радикалы OH , CNO , CH_2O и др. В то же время скорость фронта инициированного пламени существенно отличается от нормального для выбранных начальных параметров (8 м/с скорость фронта согласно данным экспериментов; 2,4 м/с на расстоянии 15 мм от границы ствола разряда в ходе численного моделирования), что делает режим горения физически подобным процессу при кратковременном стримерном разряде в гомогенной инертной смеси. При силе тока менее 0,58 А доминирующими по-прежнему остаются реакции возбуждения связей молекулярного кислорода, свыше 0,58 А – молекулярного азота. Однако при этом заметно возрастает вклад возбуждения и релаксации связи $C=O$, соответствующей углекислому газу и окисленному до CH_2O или CNO метану, и связи $O-H$, соответствующей гидроксильным радикалам, воде, соединениям спиртового, перекисного и кислотного типов. Химическая активность соединений со связью типа $C=O$, как и потенциал данной связи в рекомбинационных реакциях, весьма низки, и электрохимические реакции данного типа, таким образом, следует отнести к балластным, т.е. приводящим к вырождению реакционных цепей и снижению химической активности смеси [6]. Напротив, большинство соединений со связью $O-H$ (кроме H_2O) относится к химически активным, причем возбуждение связи даже до основного синглетного состояния, тем более – до первого триплетного и более высоких, приводит к скачку условной активности OH в 3,8 раз; $CNOH$ и CH_2OH

в 1,65 раз; H_2O_2 – в 17 и более раз, что вызывает резкое увеличение числа термических реакций. Таким образом, повышение силы тока благотворно сказывается на горении стехиометрической метано-воздушной смеси. Также в момент времени $\tau = 1,2$ мс наблюдается отличная от нуля интенсивность реакций возбуждения и релаксации связей типа $C-N$ и $N-O$ всех видов, однако по сравнению с основными электрохимическими процессами возбуждения, представленными на рис. 1, скорость этих реакций пренебрежимо мала (менее $1,6 \cdot 10^{-4}$ и $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/м³·с соответственно), что объясняется низкой концентрацией (менее 10^{-3} моль/м³) реагентов.

Важным эффектом также является установленная связь между мольной долей кислорода в стимулируемой смеси и соотношением интенсивностей электронных и ионных реакций, выражаемое долевым коэффициентом μ_{ei} :

$$\mu_{ei} = \frac{I_{\Sigma e}}{I_{\Sigma i}}, \quad (9)$$

где $I_{\Sigma e}$, $I_{\Sigma i}$ – значения суммарной интенсивности электронных и ионных реакций с учетом реакций возбуждения в $I_{\Sigma e}$ и ионной перезарядки в $I_{\Sigma i}$.

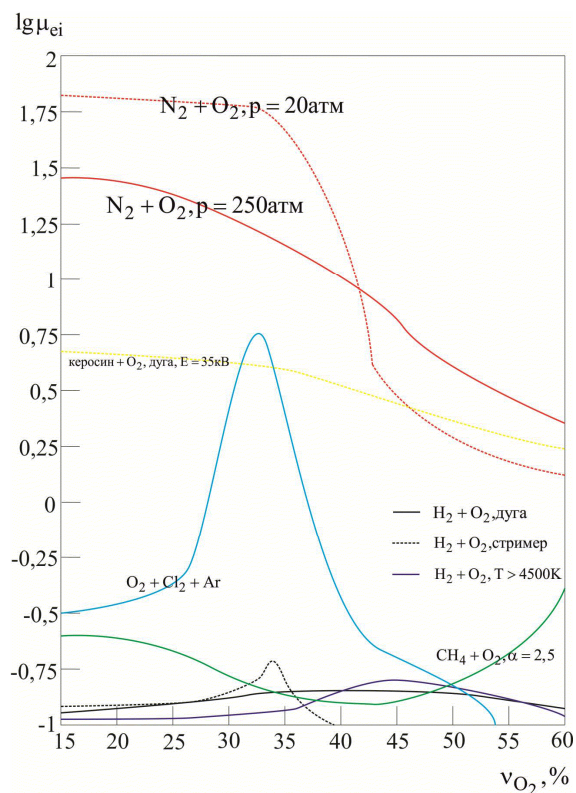


Рис. 2. Зависимость коэффициента μ_{ei} от параметров среды при разряде в смесях различного начального состава

На рис. 2 представлены зависимости долевого коэффициента от параметров среды и концентрации кислорода. Эффекты газодинамического сноса и ионного ветра обеспечивают наличие значимых концентраций ионов во вторичной разрядной зоне, которой в целом свойственны значительно более низкие температуры (как правило, не выше 2500 К; при координате $r' \geq 2d_a$, где d_a – диаметр ствола разряда, температура среды приблизительно соответствует термическому горению). Содержание свободных электронов во вторичной зоне пренебрежимо мало и обусловлено главным образом вторичной эмиссией в ходе реакций ударной ионной ионизации, поскольку газодинамический снос электронов при числе Маха потока $M < 3$ не превышает величин порядка $10^{-2} d_a$.

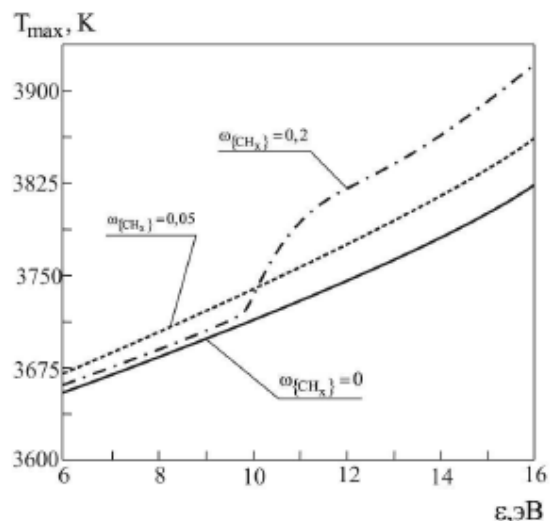
На основании полученных данных было проведено исследование влияния параметров зоны стимуляции на результаты стимулирования воздушного и кислородного горения метана.

Стимулированное высокотемпературное горение метана

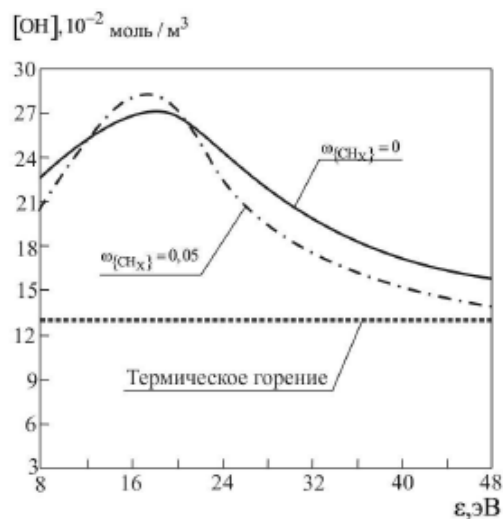
В качестве объектов исследования стимулируемого горения метана были выбраны установившиеся стационарные термические пламена предварительно перемешанных смесей с варьируемыми начальными условиями, расположением, типом и характеристиками заряда (энергия свободных электронов и напряженность наложенного поля; частота для переменных разрядов). В рамках поставленных в работе задач проводилось также сравнительный анализ отдельных участков пламени с одинаковыми термодинамическими параметрами, но различным химическим составом либо интенсивностью реакционной нагрузки.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости основных параметров стимулированного горения метана в кислороде (рис. 2) и воздухе (рис. 3), рассчитанные для стационарного дугового разряда в среде со следующими исходными параметрами термического горения: $p = 8$ атм, $T_0 = 450$ К, $\alpha = 1$, $l_e = 20$ мм; здесь $T_{e.z.}$ – эквивалентная температура зоны размещения разряда при термическом горении. Контрольным варьируемым параметром в данном случае является суммарная мольная доля углеводородных частиц $\omega_{\{CH_x\}}$, включая радикалы и сверхкритические плазменные образования.

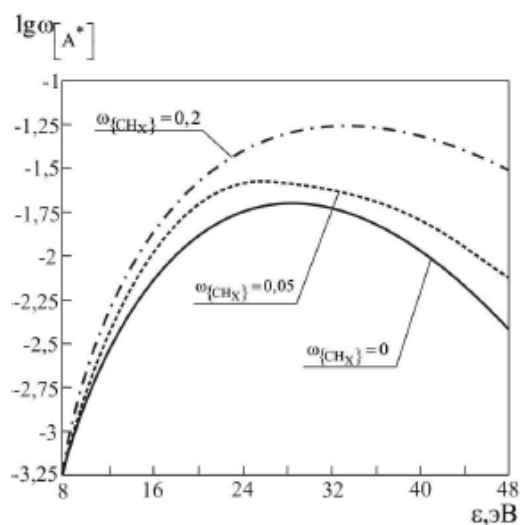
Для обоих типов горения, как видно из графиков, свойственно повышение максимальных колебательных температур по мере увеличения энергии свободных электронов. Интересным эффектом,



а - максимальная температура вне ствола разряда

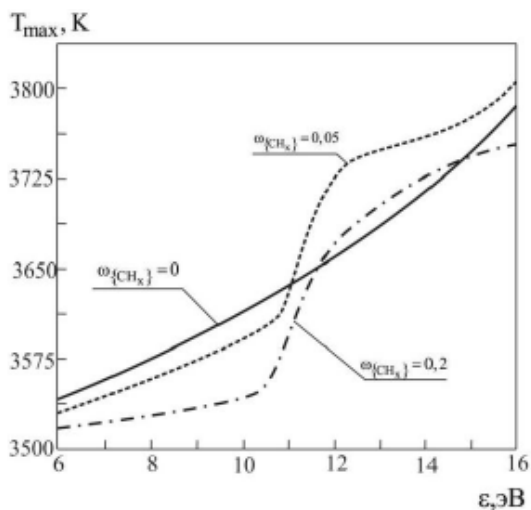


б - концентрация гидроксидов

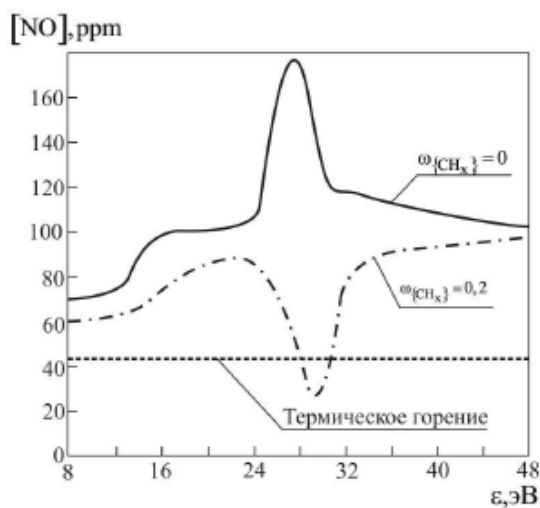


в - мольная доля возбужденных частиц

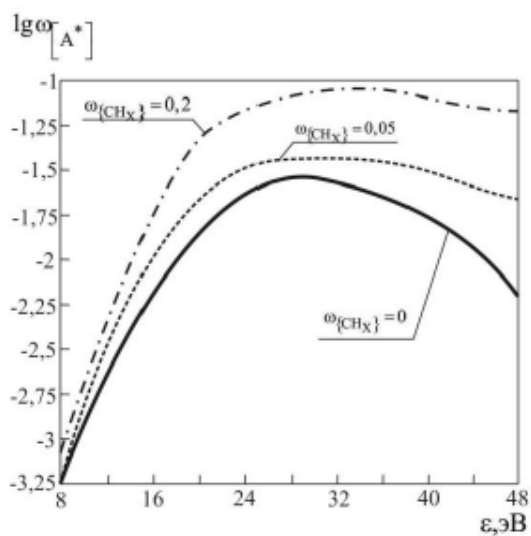
Рис. 2. Характеристики стимулированного кислородного горения метана



а - максимальная температура вне ствола разряда



б - концентрация оксида азота (II)



в - мольная доля возбужденных частиц

Рис. 3. Характеристики стимулированного воздушного горения метана

наблюдаемом в кислородном стимулированном пламени метана при мольной доле $\omega_{\{CH_X\}} = 0,2$ и в воздушном – при $\omega_{\{CH_X\}} = 0,05$ и $\omega_{\{CH_X\}} = 0,2$, следует признать скачок максимальной температуры в районе энергий свободных электронов 10 – 13 эВ, причем для воздушного пламени этот скачок значительно более ярко выражен.

В обоих случаях данный процесс сопровождается увеличением равновесной доли атомарного кислорода на фоне монотонного роста доли возбужденных и ионизированных частиц и совпадает с пиком сечения возбуждения низших уровней молекулярного кислорода, характеризующихся продолжительным периодом метастабильного существования и высокой реакционной способностью в различных процессах, приводящих к образованию атомарного кислорода, в том числе – ударной диссоциации при атаке инертной тяжелой частицей (O_2 , N_2 и др.). Указанные зависимости позволяют сделать вывод об оптимуме механизма стимуляции горения для повышения температуры пламени путем прямого производства атомарного кислорода электронными ударами при указанных параметрах.

Литература

1. Афанасьев, В. В. Диагностика и управление устойчивостью горения электрическими полями и разрядами: дис. ... д-ра техн. наук : 05.07.05 [Текст] / В. В. Афанасьев. – Казань, 2004. – 305 с.
2. Долматов, Д. А. Горение низших углеводородов в стационарном дуговом разряде [Текст] / Д. А. Долматов // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2011. – № 7(84). – С. 175 – 179.
3. *Transfer of vibrational energy to electronic excited states and vibration enhanced carbon production in optically excited V-V pumped CO* [Text] / H. L. Wallaart, B. Piar, M. -Y. Perrin, J. -P. Martin // *Chemical Physics*. – 1995. – Vol. 196. – P. 149–169.
4. Atkins, P. W. *Physical Chemistry* [Text] / P. W. Atkins. – N. Y. : Freeman, 1996. – 690 p.
5. Райзер, Ю. П. Физика газового разряда [Текст] / Ю. П. Райзер. – Долгопрудный : Изд. Дом. Интеллект, 2009. – 736 с.
6. Долматов, Д. А. Генерация, развитие и затухание аномальных возбужденных реакций в стехиометрическом бутано-воздушном пламени [Текст] / Д. А. Долматов // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2014. – № 7 (114). – С. 41 – 46.

References

1. Afanas'ev, V. V. *Diagnostika i upravlenie ustojchivost'ju gorenija jelektricheskimi poljami i razryadami* : dis. dokt. tehn. Nauk : 05.07.05 [Flame stabil-

ity diagnostic and management by electric discharges : Dr. tech. sci. diss. 05.07.05]. Kazan', 2004. 305 p.

2. Dolmatov, D. A. Gorenje nizshih uglevodородов v stacionarnom dugovom razrjade [Low hydrocarbons combustion in the stationary arc discharge]. *Aviacionno-kosmicheskaja tehnika i tehnologija – Aerospace technique and technology*, 2011, no. 7 (84), pp. 175 – 179.

3. Wallaart, H. L., Piar, B., Perrin, M. -Y., Martin J. -P. Transfer of vibrational energy to electronic excited states and vibration enhanced carbon production in optically excited V-V pumped CO. *Chemical Physics*, 1995. vol. 196, pp. 149–169.

4. Atkins, P. W. *Physical Chemistry*. N.Y., Freeman Publ., 1996. 690 p.

5. Rajzer, Ju.P. Fizika gazovogo razrjada [Gaseous discharge physic]. Dolgoprudnyj, Izd. Dom. Intel'ekt Publ., 2009. 736 p.

6. Dolmatov, D. A. Generacija, razvitie i zatuhanie anomal'nyh vozбуzhdennyh reakcij v stehiometricheskom butano-vozдушном plameni [Generation, enhancing and fading of irregular excited reactions in the stoichiometric butane-air flame]. *Aviacionno-kosmicheskaja tehnika i tehnologija – Aerospace technique and technology*, 2014, no. 7 (114), pp. 41 – 46.

Поступила в редакцию 27.03.2017, рассмотрена на редколлегии 8.06.2017

Рецензент: д-р техн. наук, проф., проф. каф. информатики М. Л. Угрюмов, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков.

РОЗРЯДНА СТИМУЛЯЦІЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГОРІННЯ ЛЕГКИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Д. А. Долматов

Розглянуто закономірності фізико-хімічних процесів високотемпературного окислення газоподібних вуглеводнів при наявності особливостей основної зони горіння (додаткові активні частки, високочастотні вимушені коливання параметрів, слабка іонізація середовища). Встановлено взаємозв'язок між параметрами зони стимуляції та додатковою емісією або інгібуванням утворення оксидів азоту внаслідок особливостей збудження хімічних зв'язків реагентів. Виявлено залежності емісійних та термодинамічних показників від енергії електронів стимулюючого розряду.

Ключові слова: температура середовища, механізм окислення азоту, енергія розряду, стрибок концентрації, пульсація параметрів

DISCHARGE STIMULATION OF HIGH TEMPERATURE LIGHT HYDROCARBON FLAMES

D. A. Dolmatov

The article contains the describing of physical chemistry processes during gaseous hydrocarbons high temperature oxidation with main combustion zone specialties (additional active particles, high frequency enforced parameter oscillations, weak ionization). The links between stimulation zone parameters and additional NO_x production or inhibition, caused by reagent chemical bonds specialties, have been studied. There were researched dependencies between emission and thermodynamic parameters and stimulation discharge electron energy.

Keywords: domain temperature, nitrogen oxidation mechanism, discharge energy, concentration jump, parameters pulsation

Долматов Дмитрий Анатольевич – д-р техн. наук, вед. науч. сотр. каф. конструкции авиационных двигателей Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: ditrihantelson@yahoo.com.

Dolmatov Dmytro Anatolyevich - Doctor of Sciences, lead scientist of air engine construction department of National Aerospace University n.b. N. E. Zhukovskiy "KhAI", Kharkiv, Ukraine, e-mail: ditrihantelson@yahoo.com.