

УДК 621.43.056

Д.А. ДОЛМАТОВ

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

ГОРЕНИЕ НИЗШИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СТАЦИОНАРНОМ ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

Статья посвящена вопросам изучения и моделирования горения смесей углеводородов с низкими углеродными числами ($C_1 - C_2$) в стволе и окрестности стационарного дугового разряда. Рассмотрены особенности химической кинетики многокомпонентных реакций горения топлив в основных зонах топлива, установлена зависимость типа воздействия разряда на интегральные характеристики горения и поля концентраций в зависимости от зоны расположения электрического тока. Показана возможность управления путями развития химических и электрохимических реакций при помощи варьирования параметров и координат разряда.

Ключевые слова: генеральный баланс, элементарная реакция, свободный радикал, скорость реакции, возмущенное состояние

Введение

Фундаментальная теория горения углеводородных топлив в настоящее время находится на стадии бурного роста и преобразования в свете вновь открываемых эффектов и закономерностей [1, 3]. После выявления значительного числа особенностей горения многокомпонентных топлив, для построения достоверной модели которых недостаточно традиционного газодинамического подхода [1, 3], возросла востребованность подробных генеральных балансов элементарных реакций, позволяющих с высокой точностью описывать действительные процессы в пламенах и прогнозировать эволюции фронта пламени и полей параметров на основании численных экспериментов.

Эффективность всех существующих на данный момент методы управления пламенем (контроль фазности и хим. состава; подвод основного и охлаждающего воздуха; установка турбулизаторов и препятствий; электромагнитное воздействие на поток) зависит главным образом от правильного выбора кинетической схемы для математической модели процесса, поскольку именно аддитивные эффекты множественных одновременно протекающих реакций являются первичной причиной всех микро- и макроскопических газодинамических процессов. Наиболее перспективным и наименее изученным следует признать электрохимический метод управления пламенем [2, 4, 5]. Химия низкотемпературных слабо ионизированных реагирующих потоков существенно отличается как от традиционной кинетики горения, так и от процессов в высокотемпературной плазме [2]. Во-первых, поля концентраций

при разряде в реагирующем газе являются резко градиентными вследствие очень малого (не более 1%) относительного объема зоны электромагнитной инициации и свободных электронов по сравнению с термической реакционной зоной и участками газодинамического течения (рис. 1). Во-вторых, в теле разряда и его окрестности возможны электрохимические реакции, не реализуемые в любых других зонах пламени, что существенно усложняет суммарный генеральный баланс. Наконец, двусторонняя взаимосвязь температуры с концентрацией характерных компонент в разряде терпит значительные изменения, поскольку видоизменяются основные механизмы реакций.

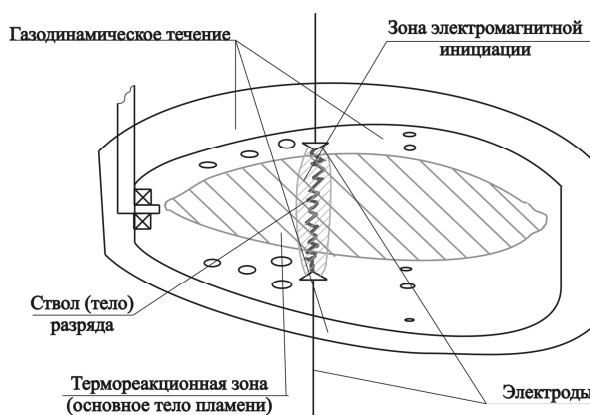


Рис. 1. Зоны течения в электрохимической камере сгорания

В свете всех вышеизложенных причин очевидна актуальность исследования возможных кинетических механизмов горения алкановых топлив в

присутствии электрического разряда. Сравнительный анализ путей развития и дегенерации реакций горения в традиционных и реакционных зонах камер сгорания является важным шагом к созданию единой кинетической теории горения и разработки методов регулирования камер сгорания ГТУ.

По сравнению с обыкновенным термическим горением, электрохимические пламена отличаются повышенной концентрацией свободных радикалов, увеличенной реакционной способностью всех основных компонент и значительно большим числом возможных элементарных реакций. Это связано с множественностью возбужденных состояний молекул, атомов и радикалов, производимых электронным ударом, резонансным возмущением и перезарядкой [2] в окрестности дугового разряда.

Составление универсального генерального баланса электрохимических реакций горения на данном этапе, очевидно, невозможно в силу отсутствия сведений о реакционной способности большинства частиц в возбужденном состоянии (особенно для верхних Σ -состояний и других высокоэнергетических серий вблизи границы ионизации [2]), неясен также вопрос о среднем времени жизни возбужденных частиц.

Выбор месторасположения электродов требует рассмотрения кинетики возможных электрохимических реакций при различном составе рабочей среды.

Кинетика термических реакций

Рассмотрим процесс установившегося горения природного газа в кольцевой камере сгорания. Предполагая, что процесс протекает вдали от границы детонации и участка вибрационного горения, можно пренебречь криптонестационарными эффектами от зон интенсивных реакций [1, 4] и принять следующие допущения:

$$p = \text{const}; \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta Q_p}{\bar{C}_p \rho} \frac{dc_f}{dt}, \quad (2)$$

где ΔQ_p – calorический эффект реакции, Дж/моль; c_f – концентрация топлива, моль/м³; \bar{C}_p – средняя удельная теплоемкость смеси в данный момент, Дж/кг·К.

Суммарный прирост температуры при этом составит, очевидно,

$$\Delta T_{\Sigma} = \frac{G_T \Delta Q_p}{G_B \bar{C}_{p\Sigma} M_f}, \quad (3)$$

где G_T , G_B – расход топлива и воздуха, кг/с; $\bar{C}_{p\Sigma}$ – средняя удельная теплоемкость смеси за весь процесс горения, Дж/кг·К; M_f – молярная масса топли-

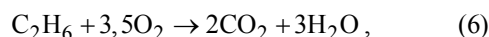
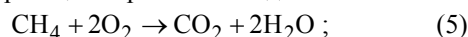
ва, кг/моль.

Для определения молярной массы удобно использовать углеводородную формулу топлива $C_x H_y$:

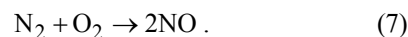
$$\langle x, y \rangle = \sum_{N_c} (\varphi_i n_{i(C,H)}), \quad (4)$$

где φ_i – мольная доля i -го компонента; N_c – общее число компонент смеси; $n_{i(C,H)}$ – число атомов углерода/кислорода в молекуле i -ой компоненты.

При этом, разумеется, calorический эффект реакции рассчитывается также с учетом мольных долей компонент. Углеводороды среднего и тяжелого ряда представляют высокую ценность для химической промышленности, поэтому целесообразно рассматривать топливный природный газ как смесь двух компонент – метана CH_4 и этана C_2H_6 , поскольку после конденсации и сепарации пропана и более тяжелых углеводородов низкокипящие неорганические примеси редко составляют более 0,1%. Суммарные реакции горения выглядят как

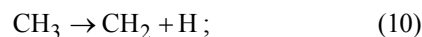
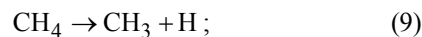


а с учетом генерации оксидов азота, неизбежной при воздушном горении, необходимо учесть реакцию термического окисления азота:



Действительный механизм горения углеводородов состоит из большого числа элементарных реакций с преобладанием моно- и бимолекулярных [3]. Можно выделить следующие наиболее значимые группы:

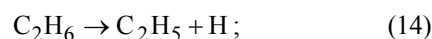
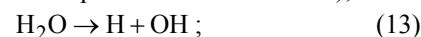
1) расщепление многоатомных молекул. Включает в себя диссоциацию инертным ударом, релаксацию возмущенных колебательных уровней (при высокой температуре) и автодиссоциацию (вклад последней проявляется только в микрizonaх интенсивного горения). В рассматриваемом случае к этой группе относятся следующие важнейшие реакции:

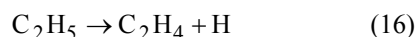


(отметим, что расщепление радикала CH до углерода при температурах ниже 2500 К практически не встречается);



(резко эндотермичная реакция, характерна только для зоны первичного горения богатых пламен);

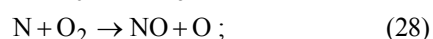
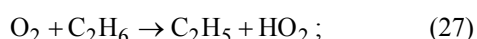
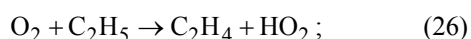
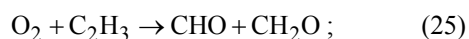
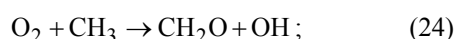
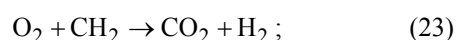
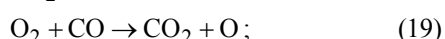
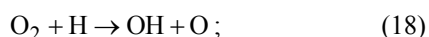




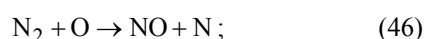
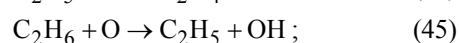
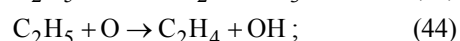
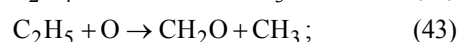
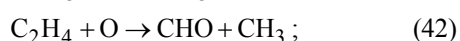
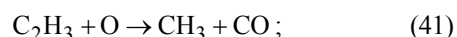
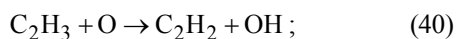
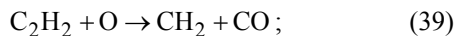
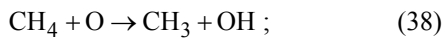
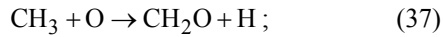
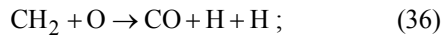
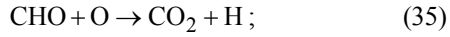
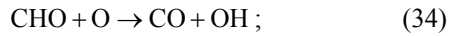
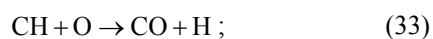
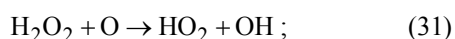
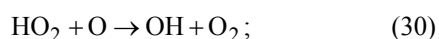
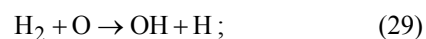
(реакция (16) включает и образование этилена, и его псевдоизомера – алкильного радикала C_2H_4).

Во всех реакциях (8) – (16) для удобства опущены условные инертные частицы, провоцирующие диссоциацию кинетическим ударом;

2) молекулярная кислородная атака на углеводороды и алкильные радикалы. Большинство реакций этой группы сильно зависят от давления:



3) атомарная кислородная атака. Вносит главный вклад в окисление углеводородов при высокой температуре и термический механизм образования окислов азота:



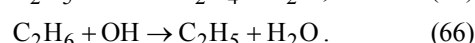
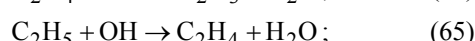
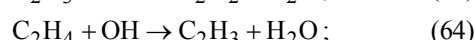
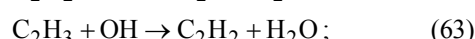
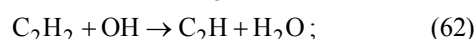
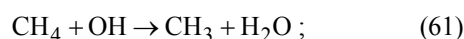
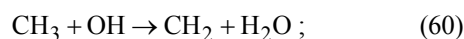
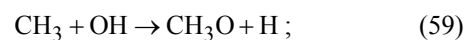
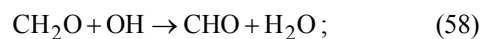
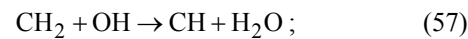
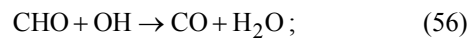
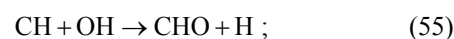
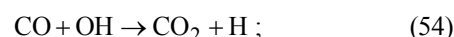
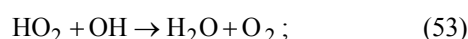
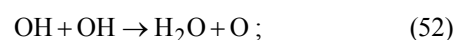
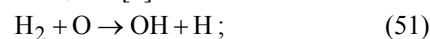
(в (47) подразумевается нестабильный радикальный

комплекс, а не молекула закиси азота);



Реакции данной группы могут быть как эндо-, так и экзотермическими. Кроме того, род зависимости скорости реакции от температуры также довольно различен (например, реакция окисления алкильного радикала (37) от температуры не зависит вообще). Атомарное окисление представляет собой значительную опасность с точки зрения развития детонационного горения [1];

4) гидроксильная атака. Важнейший механизм окисления для «чистых» относительно выхода NO_x пламен, многие реакции данной группы являются скоростьюопределяющими [3]:



Гидроксильные радикалы практически не участвуют в реакциях с азотом, что обуславливает низкую эмиссионность камер сгорания с превалирующим гидроксильным механизмом (например, КС с инъекцией водяного пара). Отметим, что реакции (59) – (66) составляют основу окислительного механизма при горении углеводородов, включая пропан и более тяжелые;

5) водородные реакции, реакции кислородсодержащих радикалов и др. В этот класс для метаноэтановых пламен входит свыше 300 реакций, большинство из которых достаточно редко учитывается при составлении генерального баланса в силу изоэнергетичности и сильной неравновесности [3, 5].

Скорость элементарных реакций всегда имеет первый порядок по каждому компоненту и определяется выражением

$$v_j = \frac{dc_i}{dt} = k_j \prod c_k, \quad (67)$$

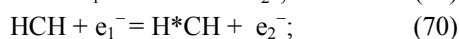
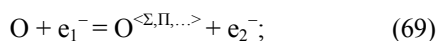
где v_j – скорость j -й реакции, моль/м³·с; c_i, c_k – концентрация i -й и k -х компонент; k_j – константа скорости j -й реакции. Задается в форме Аррениуса [3, 5]:

$$k_j = A_j T^{b_j} e^{-E_j/RyT}. \quad (68)$$

Обратные реакции задаются только для квазиравновесных процессов – например, диссоциации воды (13) [3].

Электрохимические процессы

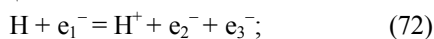
Взаимодействие электронов основного тока в потоке реагирующего газа всегда происходит по мономолекулярному механизму, поскольку характерное время реакции слишком мало для обеспечения стохастически значимого числа одновременных взаимодействий частица1-частица2 и частица1-электрон. В створе дугового разряда и ближайшей окрестности наблюдаются возбуждение электронным ударом



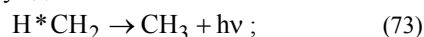
конъюгационная ионизация



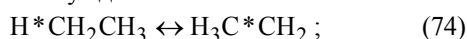
ударная ионизация



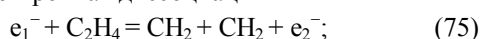
релаксация возбужденной связи



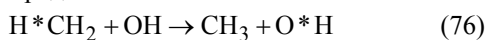
трангрессия возбуждения



ударная электронная диссоциация



перезарядка радикального



и ионного типа



Здесь e_1^- – электрон с начальным импульсом p_1 , e_2^- и e_3^- – отраженный и испущенный электроны с импульсами p_2 и p_3 .

Одной из основных проблем современной электрохимии является невозможность детерминированного электронного возбуждения частиц среды для большинства смесей. Данный эффект обусловлен наличием, например, у молекулы метана большого числа изоэнергетических и псевдоэквивалентных возбужденных уровней. Проблема усугубляется расщеплением возбужденных состояний вследствие собственных колебательных процессов молекулы. В связи с этим при моделировании электрохимических

реакций используется упрощенная математическая модель, основанная на гипотезе о допустимости вырождения близких квантовых уровней в рамках химической кинетики [2, 4], причем время релаксации нестабильного состояния и условная энергия псевдоуровня определялась как среднее арифметическое вырожденных состояний.

Реакционная способность нестабильных возмущенных соединений, особенно в рамках реакции трангрессии и перезарядки, в настоящее время мало изучена. В рамках настоящей работы для реакций с участием возмущенных соединений использовалась сложная полуэмпирическая функциональная зависимость [4], позволяющая установить взаимосвязь между энергетическим возмущенным уровнем частицы, типом частицы и константой скорости «возмущенной» реакции как функции константы скорости базовой реакции (все частицы в основном квантовом состоянии). Для реакций, не имеющих аналогов с участием невозмущенных частиц или отсутствующих в справочной литературе, использовался принцип квантовомеханических аналогий [2].

В рамках математического моделирования кинетики газового разряда исследовалось влияние стационарного дугового разряда вариационной (от 15 кДж до 200 кДж) энергии при межэлектродном расстоянии 55 мм для камеры сгорания с давлением 8 атм и средней температурой на выходе из термической КС 1300 К. Положение электродов было увязано с относительной долей топлива ϕ_f , рассчитываемой как

$$\phi_f = \frac{m_{CH_4+C_2H_6}}{m_{f0}}, \quad (78)$$

где $m_{CH_4+C_2H_6}$ – массовый расход молекулярного топлива через данное сечение; m_{f0} – расход топлива.

Рассматривались варианты расположения электродов в сечениях с $\phi_f = 0,75; 0,25; 0,05$, что соответствует относительной длине КС 0,05 – 0,08; 0,15 – 0,2; 0,25 – 0,35 (в зависимости от условий горения и интенсивности разряда).

При использовании разряда малой и средней мощности (до 40 кДж при межэлектродном расстоянии 55 мм) ударная ионизация в углеводородных пламенах практически не наблюдается (исключение представляют легкоэмиссионные частицы – радикалы водорода и др., вносящие незначительный вклад в суммарный генеральный баланс).

В случае, когда среда представляет собой смесь воздуха и продуктов сгорания, основной вклад вносят возбуждение атомарного и молекулярного кислорода по (69), радикальная перезарядка CO_2 (76) и конъюгационная ионизация N_2 и O_2 (71). При этом

скорость горения остатков топлива остается постоянной, но резко возрастает (с 30-35 до 65-80 ppm) выход NO_x , т.к. возбужденные молекулы и ионы кислорода и азота обладают повышенной реакционной способностью.

При размещении разряда в зоне богатого пламени, напротив, основной вклад вносят реакции возбуждения алкилов (70), трансгрессия (74) с последующей диссоциацией углерод-углеродной связи и перезарядка гидроксидов. Данный эффект приводит к появлению большого числа активных радикалов, вступающих в реакции 4-й группы, что увеличивает скорость и температуру горения почти без прироста NO_x . При расчетах выхода NO_x и температуры пламени использовался модифицированный пакет высокого уровня с авторскими подпрограммами учета электрохимических реакций.

Выводы

Итак, размещение разряда со средней энергией электронов 30 – 50 кэВ в начальной зоне горения на

0,15 – 0,2 относительной длины жаровой трубы КС приводит к уменьшению длины горения на 12% при 100% CH_4 , на 30% при 80% CH_4 +20% C_2H_6 без роста эмиссии NO_x .

Литература

1. Законы горения / под общ. ред. Ю.В. Полежаева. – М.: Энергомаш, 2006. – 352 с.
2. Райзер Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер. – Долгопрудный: Изд. Д. «Интеллект», 2009. – 736 с.
3. Варнатц Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 352 с.
4. Fristrom R.M. Flame structure and processes / R.M. Fristrom. – N.Y.: Oxford University Press, 1995. – 823 p.
5. Долматов Д.А. Перспективные схемы авиационных камер сгорания / Д.А. Долматов // Авиационная техника и технология. – 2006. – № 7 (21). – С. 36-43.

Поступила в редакцию 26.05.2011

Рецензент: д-р техн. наук, проф. С.В. Епифанов, Национальный университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.

ГОРІННЯ НИЗШИХ ВУГЛЕВОДНІВ У СТАЦІОНАРНОМУ ДУГОВОМУ РОЗРЯДІ

Д.А. Долматов

Стаття присвячена питанням дослідження і моделювання горіння сумішей вуглеводнів з низькими вуглеводневими числами ($\text{C}_1 - \text{C}_2$) у стовбурі і околиці стаціонарного дугового розряду. Розглянуто особливості хімічної кінетики багатокомпонентних реакцій горіння палива у головних зонах горіння, встановлено залежності типу впливу розряду на інтегральні характеристики горіння і поля концентрацій у залежності від місця розташування електричного току. Показана можливість керування шляхами розвитку хімічних та електрохімічних реакцій за допомогою варіювання параметрів та координат розряду.

Ключові слова: генеральний баланс, елементарна реакція, вільний радикал, швидкість реакції, збуджений стан.

LOW-CARBON HYDROCARBONS COMBUSTION IN STATIONARY ARC

D.A. Dolmatov

The article consists researching and modeling of the low-carbon ($\text{C}_1 - \text{C}_2$) hydrocarbon mixture combustion in the body and near-body regions of the stationary arc. The features of multi-component reaction chemical kinetic with rewards to general fuel combustion zones are considered; arc influence type, integral combustion parameters and concentration fields dependences on current position zone are discovered. The possibility of chemical and electrochemical reaction way management through arc parameter's and coordinate's changing is showed.

Key words: general balance, elementary reaction, free radical, reaction rate, exciting state

Долматов Дмитрий Анатольевич – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры теории авиационных двигателей Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: ditrihantelson@yandex.ru.