

УДК 621.43.056+519.6

Д. А. ДОЛМАТОВ

*Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», Украина***ГЕНЕРАЦИЯ, РАЗВИТИЕ И ЗАТУХАНИЕ АНОМАЛЬНЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ РЕАКЦИЙ В СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ БУТАНО – ВОЗДУШНОМ ПЛАМЕНИ**

В статье рассмотрены вопросы возникновения, развития и дегенерации реакций с участием возбужденных частиц в стехиометрическом бутано – воздушном пламени. Проведено моделирование пламен с электрохимической и физико-химической природой возникновения аномального сдвига распределения реагентов по уровням возбуждения. Получены данные, свидетельствующие о возможных различиях во влиянии на характерные параметры пламени со стороны групп короткоживущих промежуточных метастабильных и нестабильных реагентов, образующихся вследствие воздействий различного типа вблизи разряда и ударной волны.

Ключевые слова: *возбужденное состояние, вероятность перехода, промежуточный реагент, колебательная релаксация, скачок концентрации.*

Введение

Пламена с дополнительной стимуляцией горения, как изобарные, так и политропические, обладают химической кинетикой, существенно отличающейся от традиционной [1, 2]. Несмотря на сравнительно слабую распространенность устройств, использующих подобные процессы, их высокие мощностные и эффективные характеристики и сложность математического моделирования делают задачу численного исследования углеводородных пламен данного типа одной из важнейших проблем современной науки горения и взрыва. Существуют работы, посвященные натурным экспериментам и численному исследованию на основании моделей с полуэмпирическими либо эмпирическими корректирующими коэффициентами горения с плазменной либо ударной стимуляцией [1, 3]. Исследования этого типа решают важную задачу изучения взаимосвязи макропараметров пламени и концентраций контрольных реагентов в характерных сечениях с параметрами возбуждающего разряда и/или волн сжатия. Полученные при этом данные обладают высокой ценностью для верификации теоретических моделей и определения принципиальных границ применения соответствующих методов стимуляции пламени. Однако для успешного изучения процесса и разработки теоретических основ физики стимулированного установления общих корреляций между параметрами возбуждения и параметрами процесса недостаточно. Как неоднократно отмечалось различными исследователями [1, 4], воздействие, например, одинакового по вольтамперной и частотной характеристике разряда на

пламя в одной и той же температурной зоне может приводить к различным (вплоть до противоположных) эффектам. Очевидно, для дальнейшего развития теории горения необходимо достоверное моделирование базовых процессов, детерминирующих процесс на элементарном уровне, т.е. детализированную кинетику химических реакций и квантово-механическое состояние компонент.

В отличие от термического горения (изобарного, изохорного либо промежуточных между ними политропических типов [5]), стимулированное пламя в большинстве случаев обладает аномальным распределением некоторых или всех компонент по квантовому и колебательному уровням возбуждения, а также характеризуется повышенной интенсивностью реакций с участием частиц в небазовом состоянии. Ударная стимуляция пламени, при условии достаточной удаленности режима от преддетонационного и детонации [5, 6], не приводит к образованию ионов (по крайней мере, в сравнительно холодных пламенах с максимальной температурой до 3000K) и в целом не вызывает образования сколь-либо заметного количества частиц на высоких возбужденных уровнях (выше первой и, в некоторых случаях, второй серий [7]). Напротив, разрядная стимуляция всегда приводит к возникновению широкого спектра как положительных, так и отрицательных ионов и высоко возбужденных частиц вплоть до серий, близких к границам диссоциации и ионизации. Соответственно различаются и реакции, протекающие в непосредственной окрестности зоны стимуляции.

Общее количество различных реакций с участием возбужденных и ионизированных частиц при

горении углеводородов может достигать нескольких сотен тысяч и более, с тенденцией к экспоненциальному увеличению по мере роста углеродных чисел топлива. Поскольку строгие критерии фильтрации полного генерального баланса, несмотря на развитие теоретической базы данного процесса, для электрохимических и высоко энергетических не вполне аррениусовых реакций в настоящее время находятся на стадии разработки, то задача полного исследования спектра реакций с участием реагентов в небазовом состоянии, разумеется, неразрешима при современных вычислительных мощностях и уровне фундаментальной науки. В настоящей работе в качестве объекта исследования выбраны некоторые характерные реакции выделяющихся по своим физико-химическим либо реакционным свойствам реагентов в стехиометрическом бутано-воздушном пламени в некоторой окрестности стационарного дугового разряда и ударной волны.

Моделирование аномальных реакций при стимулированном горении

Бутан C_4H_{10} в обеих изомерных формах при горении образует достаточное разнообразие промежуточных радикалов, склонных при достаточно интенсивном внешнем воздействии к переходу в возбужденное состояние. Для формирования выборки при исследовании был применен двойной отбор потенциальных контрольных соединений, во-первых, по среднему времени жизни τ_{A^*} (неселективному, т.е. без учета потенциально возможных химических реакций с участием соединения):

$$\tau_{A^*} = \int_0^{\infty} \int_0^{\bar{\varepsilon}_{\max}} (1 - P(\bar{\varepsilon}))^{\bar{v}/\lambda} d\bar{\varepsilon} dt, \quad (1)$$

где $\bar{\varepsilon}$ – приведенная энергия взаимодействия;

\bar{v} – средняя скорость теплового движения частицы;

λ – средняя длина свободного пробега;

$P(\bar{\varepsilon})$ – вероятность распада/релаксации частицы при взаимодействии со средней приведенной энергией $\bar{\varepsilon}$.

В (1) для удобства используется допущение о равенстве средних скоростей и средней длины свободного пробега всех частиц реагирующей среды. Вообще говоря, для получения строгих решений необходимо использовать дифференцированный подход, поскольку в бутано-воздушном пламени присутствуют частицы весьма различной формы. Однако, поскольку задачей данного фильтра является качественная оценка времени существования

возбужденной частицы, а также в силу заявленного отсутствия учета (на данной стадии) химических реакций на время жизни частицы, использование общей средней скорости и длины пробега вполне допустимо. Нижний нулевой предел интегрирования по энергии соответствует самопроизвольной релаксации частицы.

Вторым критерием был средний концентрационный коэффициент чувствительности концентрации. При этом, поскольку концентрации всех реагентов в рассматриваемой зоне, разумеется, заранее неизвестны, учитывались только чувствительности важнейших веществ – начальных и конечных реагентов и основных детерминирующих радикалов:

$$\bar{E}_{A^*} = \frac{\partial c_{C_4H_{10}}}{\partial c_{A^*}} + \frac{\partial c_{O_2}}{\partial c_{A^*}} + \frac{\partial c_{CO_2}}{\partial c_{A^*}} + \frac{\partial c_H}{\partial c_{A^*}} + \frac{\partial c_{H_2O}}{\partial c_{A^*}} + \frac{\partial c_{N_2}}{\partial c_{A^*}} + \frac{\partial c_{NO}}{\partial c_{A^*}} + \frac{\partial c_{OH}}{\partial c_{A^*}} + \frac{\partial c_O}{\partial c_{A^*}}, \quad (2)$$

где под концентрациями c_i понимаются суммарные концентрации соответствующих веществ во всех потенциально возможных состояниях от S_0 до преддиссоциативного или порога ионизации. Система уравнений, необходимая для получения численных значений коэффициентов из (2), составлена в соответствии с традиционным подходом к системе уравнений генерального баланса для скоростных коэффициентов чувствительности концентраций [8].

На оснований систем уравнений (1) и (2) были отобраны реагенты с достаточно продолжительным временем существования и максимальными (по модулю) коэффициентами чувствительности. В дальнейших исследованиях проводилось моделирование реакций при допущении о достаточно низкой концентрации прочих возбужденных реагентов, т.е. о возможности пренебречь реакциями с участием двух (и более) реагентов в возбужденном состоянии, кроме контрольных и некоторых особых случаев. При этом продукты реакции в небазовом состоянии, разумеется, учитывались в общем генеральном балансе.

Реакции возбужденных частиц при электрической стимуляции пламени

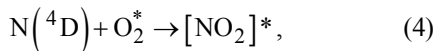
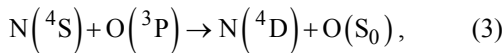
Для получения наиболее вариативной стимуляции пламени, как неоднократно отмечалось, следует использовать разряды со средней энергией свободных электронов, поскольку при дальнейшем росте происходит резкое уменьшение транспортных сечений ионизации и возбуждения для большинства частиц-мишеней [2, 4, 7]. Зона ствола разряда, как участок электрохимического пламени с высокими

(12000 – 14000К) температурами и преобладанием реакций электронного типа, не входит в число объектов изучения настоящей работы. Наибольший интерес представляет зона вторичной ионизации и некоторая окрестность разряда, в которой наблюдаются аномальные для данной температуры (т.е., не подчиняющиеся нормальному закону распределения по энергетическим уровням) концентрации контрольных возбужденных веществ.

В число контрольных возбужденных соединений при математическом моделировании входят: $N(^4S)$, $O(^3P)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, а также соединения с гидроксильной связью в состояниях S_1, T_1 (но не возбужденный гидроксильный радикал). Математическая модель основана на уравнениях движения вязкой среды, системе уравнений Максвелла и уравнениях скорости реакции в форме Аррениуса для нормальных термических и в вероятностной форме – для реакций возбужденных частиц. Скорость течения, вязкость и давление полагаются постоянными, постановка задачи – нестационарная, лучистым переносом энергии пренебрегаем.

При моделировании получены данные для различных температур термического горения в эффективной окрестности разряда. При этом температуры ниже 1850К не рассматривались, т.к. при таких температурах градиент снижения концентрации аномально возбужденных частиц слишком высок практически для всего возможного диапазона пробойных токов. Диаметр ствола разряда – 4 мм, за пределами ствола концентрация свободных электронов и интенсивность электронных реакций принята нулевой, ВАХ соответствует максимуму производства возбужденных частиц. Результаты исследования в виде избыточных концентраций как функций расстояния до оси разряда представлены на рис. 1 – 3.

Следует отметить, что при размещении разряда в высокотемпературной зоне (2243К) наблюдается значимое производство нестабильных в обычных условиях азото-кислородных комплексов $[NO_2]^*$, квантовое состояние которых превышает границу диссоциации молекулярной двуокиси азота, по механизму:



с последующим поливариантным распадом – либо на исходные компоненты, либо с трансгрессией возбуждения на кислород-кислородную связь с последующим образованием NO. Также в ходе моделирования получены значения изменения темпера-

туры реагирующей смеси и скорости горения, представленные на рис. 4.

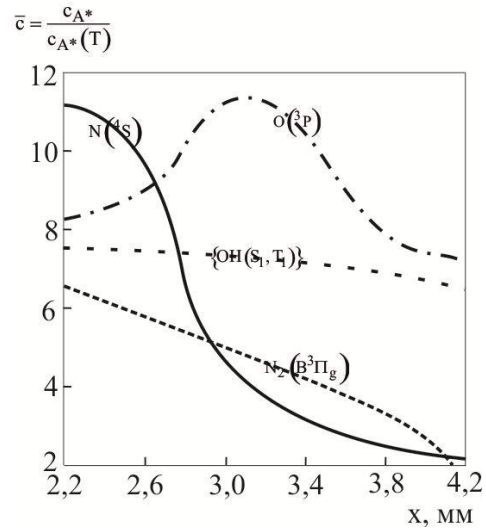


Рис. 1. Избыток средневзвешенных концентраций возбужденных частиц ($T_0=2243K$)

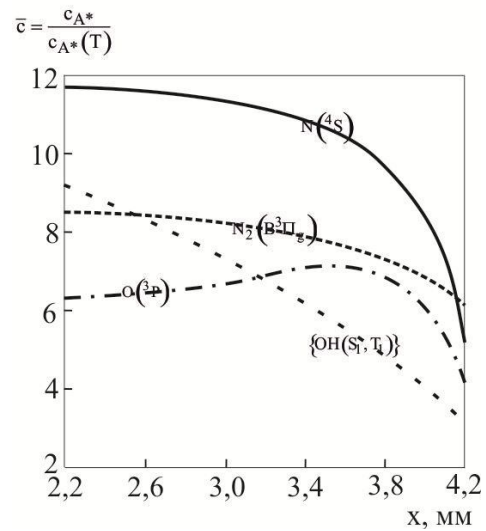


Рис. 2. Избыток средневзвешенных концентраций возбужденных частиц ($T_0=1910K$)

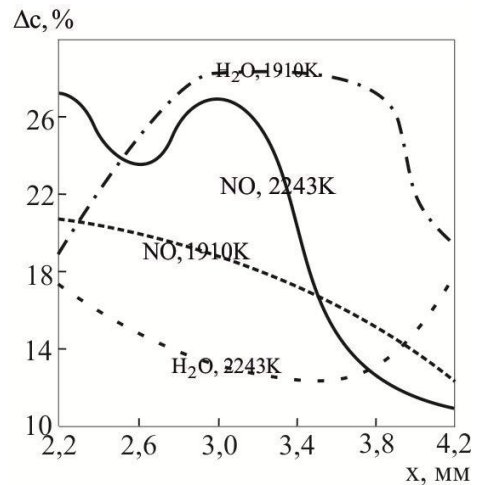


Рис. 3. Добавочное производство NO и H_2O

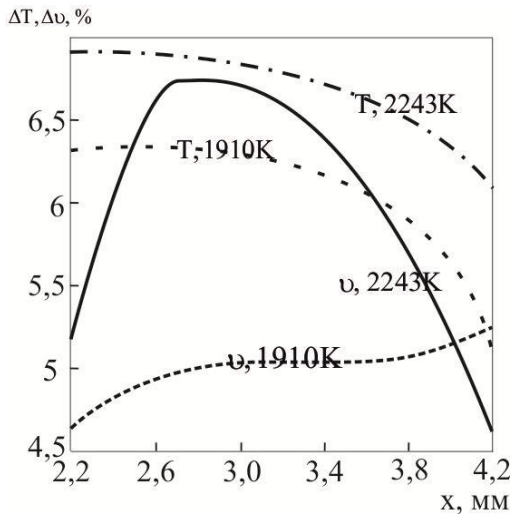


Рис. 4. Прирост температуры и скорости горения

Нетрудно видеть, что избыточные возбужденные частицы в окрестности разряда производятся по принципиально различным механизмам, причем средняя температура среды оказывает существенное влияние на характер процесса. Наиболее интересно наличие максимума возбужденного атомарного кислорода, коррелирующего с пиковой скоростью горения (см. рис. 4, ветвь скорости для 2243 К) и максимумом NO (см. рис. 3). Принципиально различные зависимости демонстрирует перепроизводство H_2O при различных температурах – продолжительный максимум при пониженной и продолжительный минимум при повышенной (см. рис. 3). Здесь и далее температура в 1910 К, пониженная по сравнению со стехиометрической, соответствует размещению разряда вблизи внешней границы факела. Сравнительно постоянен эффект влияния возбужденных частиц на температуру – дополнительное производство тепла монотонно снижается вне зависимости от внешних условий по мере удаления от разряда, что позволяет сделать вывод о слабой непосредственной связи контрольных веществ с изменением теплового баланса – подобная зависимость свидетельствует о доминировании процесса теплопереноса за счет теплопроводности и эффекта Дюфо. В целом можно отметить, что реакции образования молекулярной воды (а также гидроксидов) являются конкурирующими с производством $O(^3P)$ (см. рис. 1, 2, 3), а для скачка концентрации оксида азота необходимо совместное воздействие повышенного содержания возбужденного азота (атомарного и молекулярного) и атомарного кислорода, причем определяющим является именно последнее вещество.

Реакции возбужденных частиц вблизи ударной волны

Стимуляция горения ударной волной, распространяющейся со скоростью звука, значительно менее активна с точки зрения химической кинетики и приводит к более бедному по сравнению с электрохимической стимуляцией спектру возбужденных частиц и соответствующих реакций. В частности, в реагирующей смеси практически отсутствует первая триплетная форма возбужденной гидроксильной связи, а молекулярный азот наряду с $N_2(B^3\Pi_g)$ находится в менее возбужденных формах. Тем не менее, в силу важности протекающих процессов с участием возбужденных частиц целесообразно не расширять перечень контрольных реагентов. Расстояние от фронта ударной волны до контрольных сечений было выбрано, исходя из критериев газодинамического и термодинамического подобия процессов. Интенсивность скачка давления в ударной волне постоянна, возникновение нефизического распада скачка при моделировании предупреждено с помощью использования элементов DNS-модели течения в непосредственной окрестности волны. Результаты численного моделирования представлены на рис. 5–7.

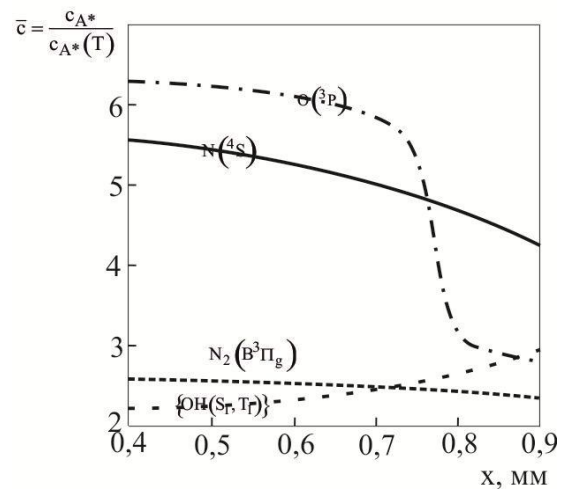


Рис. 5. Избыток средневзвешенных концентраций возбужденных частиц ($T_0=2243\text{K}$)

Как видно из рис. 5, 6, поведение концентраций возбужденного атомарного и молекулярного азота в целом подобно случаю электрохимической стимуляции. Напротив, частицы с возбужденной гидроксильной связью демонстрируют практически противоположную тенденцию – рост избыточных концентраций по мере удаления фронта волны, а у $O(^3P)$ отсутствует максимум в зоне стехиометрической температуры при повторении малого экстре-

мума при $T = 1910\text{K}$. Вследствие отсутствия максимума производства возбужденного атомарного кислорода, для ударной стимуляции отсутствует локальный скачок выхода NO (ср. рис. 3 и рис. 7, 2243K).

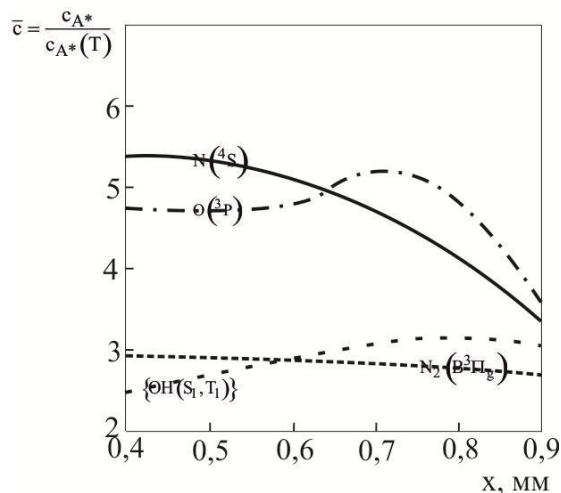


Рис. 6. Избыток средневзвешенных концентраций возбужденных частиц ($T_0=1910\text{K}$)

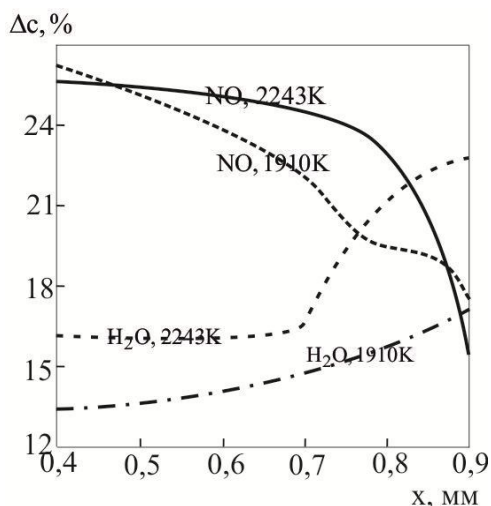


Рис. 7. Добавочное производство NO и H_2O

Наиболее же интересен тот факт, что при сохранении конкурирующей природы реакций образования молекулярной воды и гидроксидов с реакциями с участием возбужденного атомарного кислорода при ударной стимуляции отсутствует продолжительный максимум при $T=2243\text{K}$, хотя производство $\text{O}(^3\text{P})$ при этом сохраняется на достаточно высоком уровне – в 6 – 6,2 раза выше нормального термического. Очевидно, кинетическая схема реакций вблизи ударной волны обладает особыми скоростьюопределяющими стадиями, отсутствующими при электрической стимуляции либо наоборот. Также следует отметить, что стабильно высокий прирост производства NO явно связан со скачком активности

всех реагентов в ударной волне, приводящем к увеличению скорости реакций образования NO как по механизму Зельдовича, так и по механизму Фенимора [8].

Выводы

Установлено, что параметры процесса горения при стимуляции различного рода существенно связаны с концентрациями возбужденных частиц. При этом обнаружено, что механизм образования оксида азота и конкуренция реакций образования гидроксидов и молекулярной воды с реакциями возбужденного атомарного кислорода одинаковы для окрестности разряда и ударной волны, а количественные зависимости производства $\text{O}(^3\text{P})$ и H_2O существенно различны. Также можно утверждать, что в окрестности ударной волны основной вклад в дополнительное производство NO вносит рост давления и температуры, стимулирующий термические и быстрые реакции, а вблизи разряда – одновременный скачок концентраций возбужденного атомарного кислорода и азота. Дальнейшее изучение природы стимулированных пламен и разработка теории горения с аномальным распределением частиц по энергоуровням требует как большого эмпирического материала, так и расширения базы контрольных реагентов для выявления корреляций между их концентрациями и структурой пламени в целом.

Литература

1. Битюрин, В. А. Исследование горения углеводородного топлива, стимулированное неравновесными плазменными образованиями в воздушном высокоскоростном потоке [Текст] / В. А. Битюрин, А. И. Климов // Законы горения. Гл. 4. ; под общ. ред. Ю. В. Полежаева. – М. : Энергомаши, 2006. – С. 91–104.
2. Долматов, Д. А. Влияние высокочастотных разрядов на механизмы генерации и распада оксидов азота [Текст] / Д. А. Долматов, А. В. Кукурудза // Авиационно-космическая техника и технология. – 2013. – № 7(104). – С. 92–96.
3. Афанасьев, В. В. Управление преддетонационным ускорением пламени а полуоткрытых каналах с помощью электрического разряда [Текст] / В. В. Афанасьев, С. В. Ильин, Н. И. Кидин // Химическая физика. – 2001. – Т. 20, № 5. – С. 12–18.
4. Долматов, Д. А. Регулирование воздушного горения углеводородов разрядами малой длины [Текст] / Д. А. Долматов // Вестник двигателестроения. – 2011. – № 2. – С. 41–51.
5. Friihauf, H. H. Computation of high temperature nonequilibrium flows [Text] / H. H. Friihauf // In

M. Capitelli, editor, Molecular Physics and Hypersonic Flows. – Kluwer Acad. Publishers, Netherlands, 1996. – P. 645–664.

6. *Переход горения в детонацию в газовых системах [Текст] / Н. Н. Смирнов, В. Ф. Никитин, А. П. Бойченко и др. // Материалы 12 Симпозиума по горению и взрыву. – Черногоровка, 2000. – С. 160–163.*

7. *Райзер, Ю. П. Физика газового разряда [Текст] / Ю. П. Райзер. – Долгопрудный : Изд. Дом. Интеллект, 2009. – 736 с.*

8. *Варнати, Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ [Текст] / Ю. Варнати, У. Маас, Р. Диббл. – М. : ФИЗМАТ-ЛИТ, 2006. – 352 с.*

Поступила в редакцию 3.06.2014, рассмотрена на редколлегии 12.06.2014

Рецензент: д-р техн. наук, проф., зав. каф. конструкции авиационных двигателей С. В. Епифанов, Национальный аэрокосмический ун-т им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков.

ГЕНЕРАЦІЯ, РОЗВИТОК ТА ВЩУХАННЯ АНОМАЛЬНИХ ЗБУДЖЕНИХ РЕАКЦІЙ В СТЕХІОМЕТРИЧНОМУ БУТАНО – ПОВІТРЯНОМУ ПОЛУМ'І

Д. А. Долматов

У статті розглянуто питання появи, розвитку та виродження реакцій за участі збуджених часток у стехіометричному бутано – повітряному полум'ї. Проведено моделювання полум'їв з електрохімічною та фізико-хімічною природою виникнення аномального зсуву розподілу реагентів за рівнями збудження. Отримано дані, що свідчать про можливі розбіжності у впливі на характерні параметри полум'я з боку груп короткоживучих проміжних метастабільних та нестабільних реагентів, що виникають завдяки впливу збуджень різного типу поблизу розряду та ударної хвилі.

Ключові слова: збуджений стан, ймовірність переходу, проміжний реагент, коливальна релаксація, стрибок концентрацій.

GENERATION, EXPANSION AND DECAY OF ANOMALOUS EXCITING REACTION IN THE STOICHIOMETRIC BUTANE – AIR FLAME

D. A. Dolmatov

The article contains the studying of generation, expansion and decay of the excited particle reactions in the stoichiometric butane – air flame. There was made the modeling of flames with electrochemical and physicochemical origins of reagents' exciting levels anomalous shift. There received data about discharge and blast wave influence on short-lifetime intermediate components, metastable and unstable. The probability of different impact of these component groups on flame parameters was shown.

Key words: excited state, transfer probability, intermediate reagent, vibrational relaxation, concentration jump.

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