

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.126

КИНЕТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА “ГОЛУБЫХ” ПЛАМЕН
ПРИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИИ МЕТАНА

© 2014 г. В. Я. Басевич, А. А. Беляев*, В. С. Посвянский, С. М. Фролов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Центр импульсно-детонационного горения, Москва

*E-mail: belyaevihf@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.04.2013

Кинетические расчеты с применением детальных механизмов реакции показали, что “голубые” пламена, наблюдавшиеся при самовоспламенении метана в условиях двигателя внутреннего сгорания, представляют собой смешанные неразделенные “холодно-голубые” пламена. При окислении метана практически одновременно появляются и накапливаются гидроперекись метила $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ и перекись водорода H_2O_2 , в результате частичного распада которых наблюдается общий пик концентрации гидроксила OH , приводящий к локальному ускорению реакции окисления, сопровождающийся свечением. Получены кинетические кривые главных продуктов реакции и определены границы области существования “холодно-голубых” пламен, удовлетворительно описывающие экспериментальные данные.

Ключевые слова: метан, самовоспламенение от сжатия, “голубые” пламена.

DOI: 10.7868/S0207401X14050021

ВВЕДЕНИЕ

Самовоспламенение метана, изооктана и других углеводородов от сжатия в условиях двигателя внутреннего сгорания (ДВС) исследовалось в ряде работ [1–3] еще в начале 1950-х годов. Обнаружено, что в этих условиях вплотную к области самовоспламенения (в координатах “состав смеси–температура сжатия”) примыкает зона предпламенного голубого свечения, где происходит частичное реагирование: убывают концентрации топлива и кислорода и появляются в некотором количестве промежуточные и конечные продукты реакции. Описанная реакция с голубым свечением (преобладает известный спектр Вайдья электронно-возбужденного формила НСO^*) была названа “голубым” пламенем.

Приблизительно в то же время были найдены условия, при которых метаноокислородные смеси при окислении в статических реакторах проявляли такую же двухстадийность, как и высшие углеводороды [4, 5]. У высших углеводородов первая предпламенная стадия называлась (и сейчас называется) “холодным” пламенем и, по-видимому, поэтому предпламенная стадия у метана в этих экспериментах также идентифицировалась как “холоднопламенная”. В частности, таким же термином воспользовались и в работе [6], опубликованной значительно позже (в 1995 г.).

В монографии [7] на основе обзора большого экспериментального материала сделано обобщение и введено понятие многостадийного самовоспламенения углеводородов, с разделенными стадиями “холодного”, “голубого” и “горячего” пламени. Моделирование кинетики самовоспламенения углеводородов с использованием детальных кинетических механизмов показывает, что “холодные” пламена инициируются распадом алкилгидроперекиси, при котором образуются весьма реакционноспособный радикал – гидроксил OH , а “голубые” пламена инициируются аналогичным распадом перекиси водорода H_2O_2 и также с образованием OH [8]. У углеводородов, начиная с этана, эти стадии разделены. В [9] был сделан вывод, что у метана в лабораторных условиях, подобных описанным в [4–6], “холодные” и “голубые” пламена фактически не разделены и являются смешанными “холодно-голубыми” пламенами.

Цель данной работы – выяснить, какова же кинетическая природа “голубых” пламен, наблюдавшихся в названных выше работах на ДВС при самовоспламенении метана от сжатия.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Для расчета кинетических процессов, возникающих при сжатии газового объема движущим-

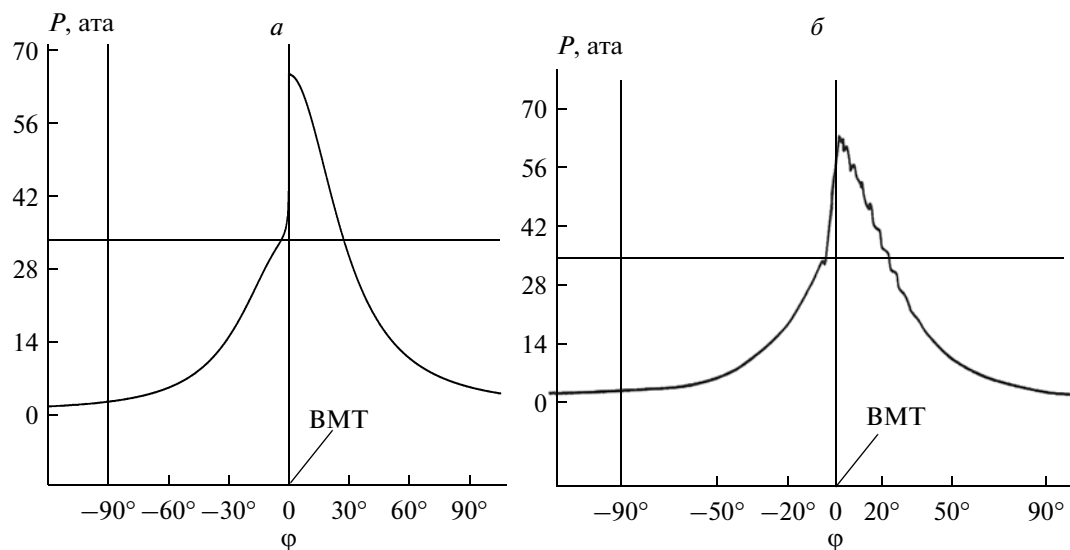


Рис. 1. Расчетная (а) и экспериментальная [3] (б) индикаторные диаграммы при самовоспламенении метановоздушной смеси от сжатия в ДВС. Начальная температура $T_0 = 516$ К, начальное давление $P_0 = 1$ ата, $[\text{CH}_4]_0 = 4.67\%$, степень сжатия $\epsilon = 14.7$, число оборотов $n = 1000$ об/мин.

ся поршнем, применили вычислительную программу, описанную в [10]. Указанная программа позволяет проводить расчеты самовоспламенения и горения 1) гомогенной топливно-воздушной смеси в рабочем процессе двигателя с гомогенным зарядом и с зажиганием от сжатия, 2) капель в дизеле и 3) в смешанном газодизельном цикле, когда газовая смесь воспламеняется от капель жидкого топлива. В данной работе рассматривалась ситуация, когда на такте всасывания в цилиндр двигателя поступает гомогенная топливно-воздушная смесь.

Сначала провели проверочные расчеты самовоспламенения метановоздушной смеси от сжатия поршнем, используя детальный кинетический механизм окисления метана [11]. Считали, что начальные условия, соответствующие моменту времени $t_0 = 0$, отвечают положению поршня в нижней мертвой точке (НМТ), когда угол поворота коленчатого вала $\phi = 0$. При таком отсчете времени верхняя мертвая точка (ВМТ) соответствует $\phi = 180^\circ$. На рис. 1а и б проведено сравнение расчетной и экспериментальной индикаторных диаграмм – зависимостей давления в цилиндре двигателя от угла ϕ – при самовоспламенении и сгорании метана (в [3] началу отсчета времени соответствует ВМТ, т.е. $\phi = 0$). Видно, что расчетная индикаторная диаграмма удовлетворительно согласуется с экспериментальной.

На рис. 2 воспроизведены полученные в [3] границы областей “голубых” и “горячих” пламен в смесях метана с воздухом при воспламенении от сжатия, причем для удобства сравнения темпера-

тура сжатия T_c указана в градусах Цельсия, как в оригинале. В области “голубых” пламен при разных значениях T_c происходит частичное реагирование: химический анализ, проведенный в [3], показал, что оставался неизрасходованным метан (кривая 1 на рис. 3) и появлялись промежуточные (кривая 3 – CO , кривая 4 – H_2CO) и конечные (кривая 2 – CO_2) продукты. Наши кинетические расчеты для условий, соответствующих указан-

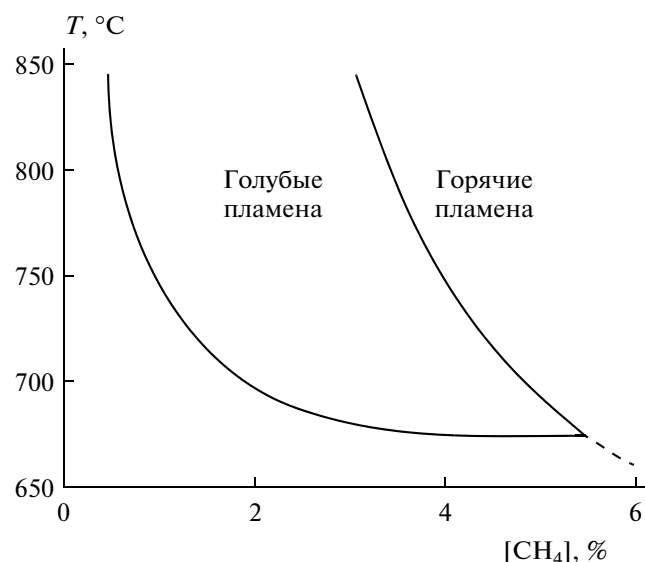


Рис. 2. Границы областей “голубых” и “горячих” пламен в смесях метана с воздухом при воспламенении от сжатия [3].

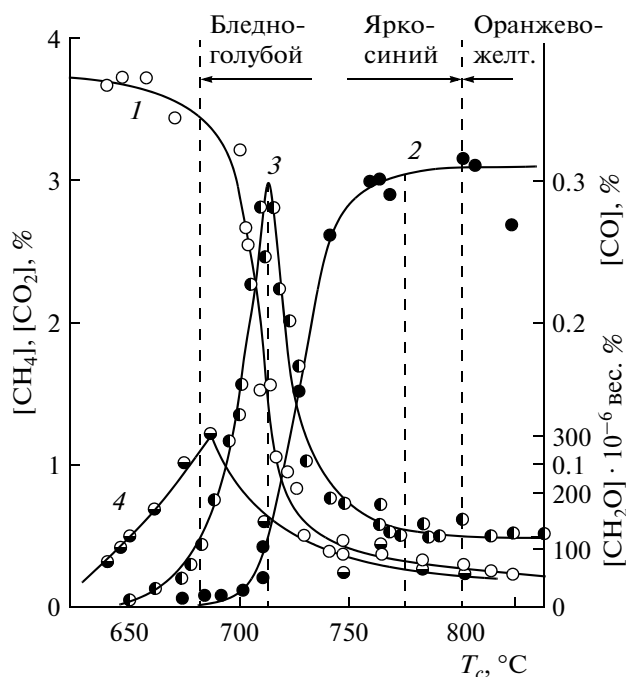


Рис. 3. Изменение концентраций метана (1) и продуктов окисления (2 – углекислого газа, 3 – окиси углерода, 4 – формальдегида) в области “голубых” пламен [3]. Начальная концентрация $[\text{CH}_4]_0 = 3.7\%$, степень сжатия $\epsilon = 14.7$, число оборотов $n = 1000$ об/мин. Температура сжатия T_c изменяется в связи с изменением начальной температуры T_0 .

ной области, показывают аналогичную картину по концентрациям продуктов (рис. 4), т.е. расчеты воспроизводят описанные в [1–3] признаки “голубых” пламен.

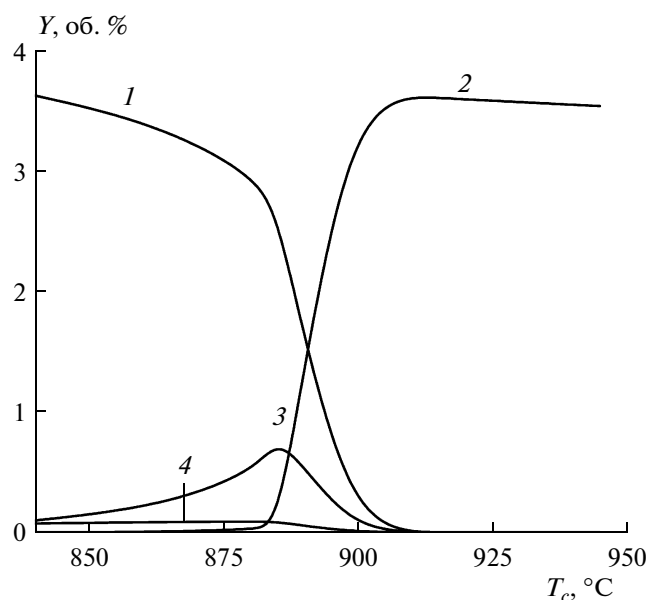


Рис. 4. Расчетные концентрации метана (1) и продуктов окисления (2 – углекислого газа, 3 – окиси углерода, 4 – формальдегида) в области “голубых” пламен. Начальная концентрация $[\text{CH}_4]_0 = 3.7\%$, степень сжатия $\epsilon = 14.7$, число оборотов $n = 1000$ об/мин. Температура сжатия T_c изменяется в связи с изменением начальной температуры T_0 .

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для получения более полной картины процесса самовоспламенения, идентификации его кинетической природы и определения областей существования “голубых” пламен проведена серия расчетов. Показано, что при самовоспламенении метана действительно имеется стадия с неполным выделением тепла и с некоторым подъемом температуры (рис. 5). Судя по рис. 5, на этой стадии происходит лишь частичное реагирование: убывает, но остается конечная концентрация горючего и кислорода и появляется весь набор промежуточных и конечных продуктов сгорания. Отметим, что на рис. 5 (а также ниже на рис. 8 и 9) концентрации продуктов и CH_4 (Y) представлены не в объемных процентах, как ранее, а в массовых долях, отнесенных к задаваемой определенной массе. Особое внимание обращает на себя тот факт, что в этом процессе практически одновременно появляются и накапливаются гидроперекись метила $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ и перекись водорода H_2O_2 , частичный распад которых приводит к появлению общего пика концентрации гидроксила OH . Это позволяет сделать однозначный вывод о том, что “голубые” пламена в работах [1–3] являются смешанными неразделенными “холодно-голубыми” пламенами.

Холоднопламенное свечение обязано возбужденному H_2CO^* . В монографии [7] в качестве возможной реакции его образования называется

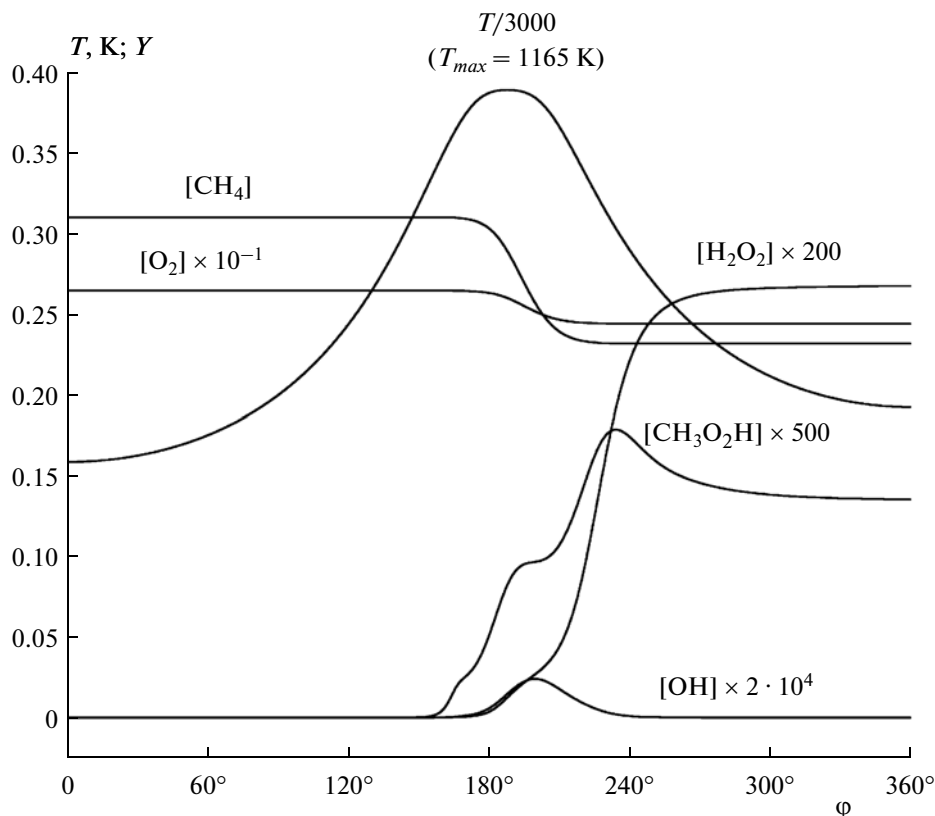


Рис. 5. Расчетные значения температуры $T(t)$ и относительных массовых концентраций $Y(t)$ при воспламенении от сжатия метана с воздухом. Начальная температура $T_0 = 475 \text{ K}$, начальное давление $P_0 = 1 \text{ ата}$, $[\text{CH}_4]_0 = 4.67\%$, степень сжатия $\varepsilon = 14.7$, число оборотов $n = 1000 \text{ об/мин}$.

процесс $\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} = \text{H}_2\text{CO}^* + \text{H}_2\text{O}$. На рис. 6 показаны расчетные зависимости значений произведений массовых долей $X_1 = [\text{CH}_3\text{O}][\text{OH}]$ и $X_2 = [\text{H}_2\text{CO}][\text{OH}]$ от времени при воспламенении сжатием метана с воздухом. Видно, что профили метоксильного радикала CH_3O и гидроксила OH частично перекрываются, т.е. некоторая вероятность протекания указанной реакции в холодном пламени действительно существует и приводит к появлению свечения H_2CO^* , интенсивность которого в простейшем случае пропорциональна произведению концентраций $[\text{CH}_3\text{O}][\text{OH}]$.

Согласно [7], свечение “голубых” пламен объяснено радикалу НСO^* . Предполагается, что образование этого радикала возможно по реакции $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{НСO}^* + \text{H}_2\text{O}$. Из рис. 6 видно, что профили H_2CO и OH в зоне реакции также перекрываются. Это означает, что в “голубом” пламени эта реакция может протекать с определенной вероятностью, причем ее интенсивность пропорциональна произведению концентраций $[\text{H}_2\text{CO}][\text{OH}]$. Подчеркнем, что в используемом здесь детальном кинетическом механизме окисления метана указанных реакций с электронно-возбужденными частицами нет, так как возникновение этих ча-

стиц и их свечение не влияют на основной химический процесс окисления и тепловыделения. В

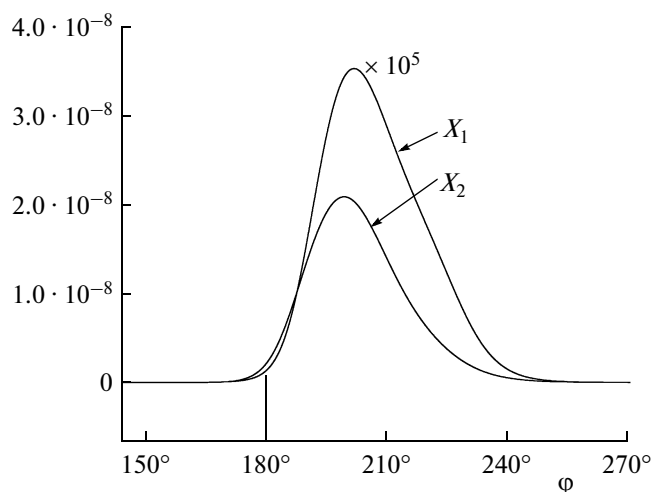


Рис. 6. Расчетные зависимости значений произведений массовых долей $X_1 = [\text{CH}_3\text{O}][\text{OH}]$ и $X_2 = [\text{H}_2\text{CO}][\text{OH}]$ от времени при воспламенении от сжатия метана с воздухом. Начальная температура $T_0 = 475 \text{ K}$, начальное давление $P_0 = 1 \text{ ата}$, $[\text{CH}_4]_0 = 4.67\%$, степень сжатия $\varepsilon = 14.7$, число оборотов $n = 1000 \text{ об/мин}$.

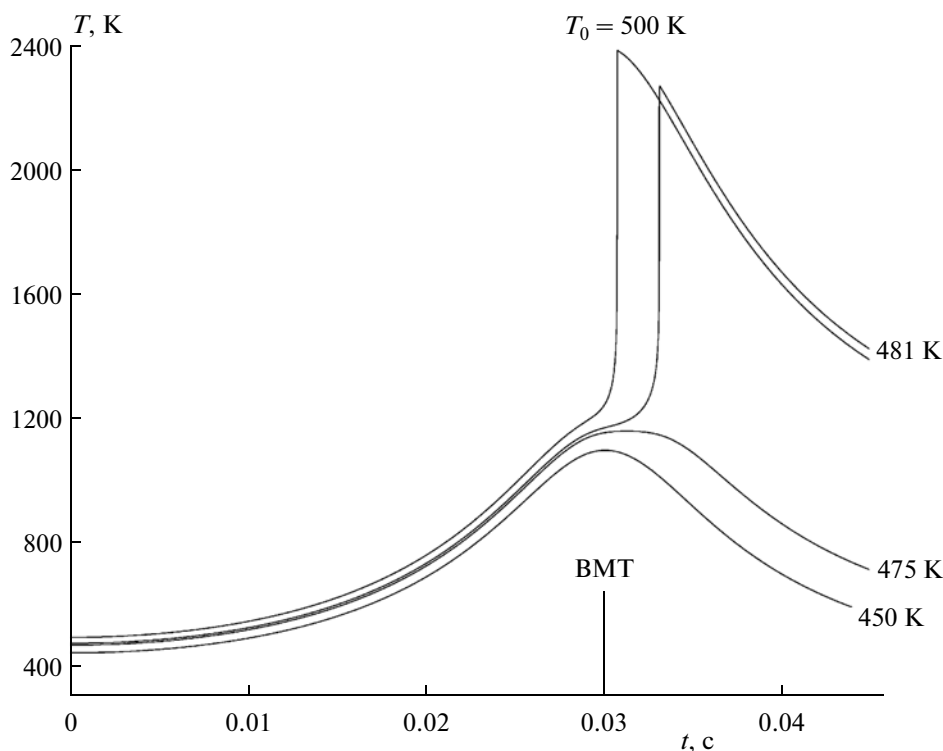


Рис. 7. Расчетные значения температуры $T(t)$ при воспламенении от сжатия метана с воздухом. Начальное давление $P_0 = 1$ ата, $[\text{CH}_4]_0 = 4.67\%$, степень сжатия $\varepsilon = 14.7$, число оборотов $n = 1000$ об/мин.

принципе, свечение H_2CO^* может маскироваться более интенсивным свечением НСO^* . “Голубое” свечение, давшее название рассматриваемым пламенам, — это ни что иное, как внешнее проявление

многостадийного окисления метана. Существенным же проявлением этой многостадийности является возникновение неразделенных “холодных” и “голубых” пламен в результате распада $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ и H_2O_2 .

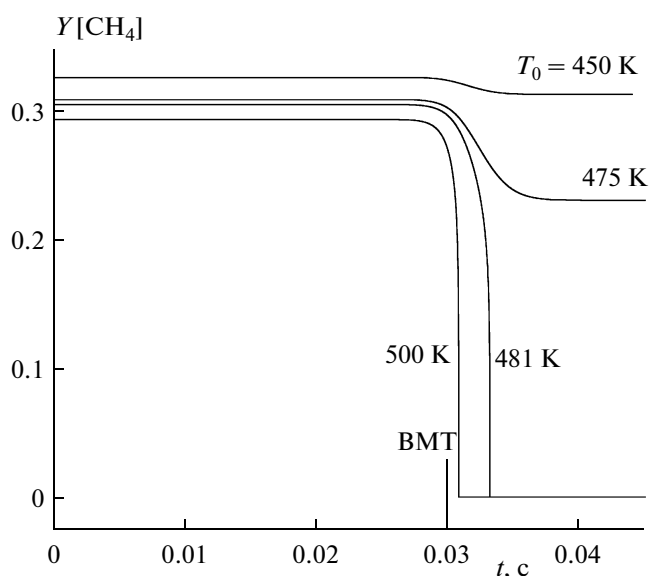


Рис. 8. Расчетные значения концентрации метана $Y(\text{CH}_4)$ при воспламенении от сжатия метана с воздухом. Начальное давление $P_0 = 1$ ата, $[\text{CH}_4]_0 = 4.67\%$, степень сжатия $\varepsilon = 14.7$, число оборотов $n = 1000$ об/мин.

Граница между “горячим” и “холодно-голубым” пламенами может быть определена достаточно точно. Это видно по характеру температурных кривых $T(t)$, представленных на рис. 7 при разных начальных температурах. Температурные кривые для начальных температур $T_0 = 500$ и 481 К относятся к “горячим” пламенам с практически полным выгоранием метана (рис. 8), а кривые для $T_0 = 475$ и 450 К — к “холодно-голубым” пламенам. Следовательно, граница между “горячим” и “холодно-голубым” пламенами лежит между начальными температурами $T_0 = 481$ и 475 К, что соответствует, как это видно из рис. 8, температурам сжатия $T_c = 1171$ и 1159 К (898 и 886°C), или $T_c = (892 \pm 6)^\circ\text{C}$. Таким образом можно определить положение границы между “горячими” и “холодно-голубыми” пламенами в координатах $T_c - [\text{CH}_4]_0$.

В отличие от границы между “горячим” и “холодно-голубым” пламенами границу между областями с существованием “холодно-голубого” пламени и его отсутствием определить труднее. Хотя четкого различия между соответствующими температурными кривыми нет, такую границу

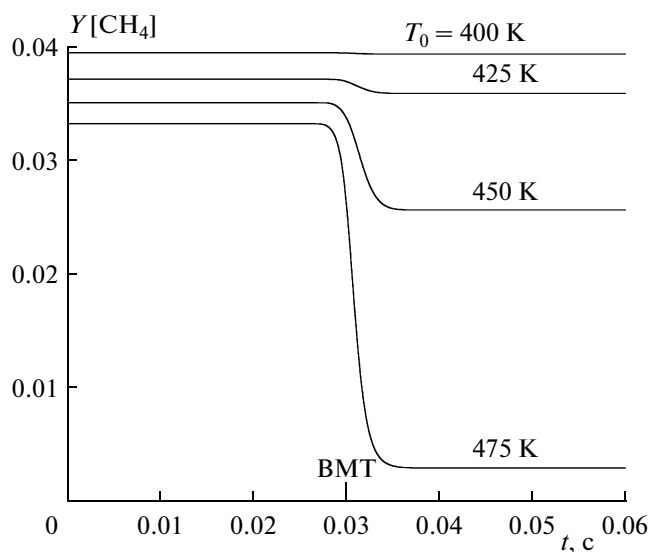


Рис. 9. Расчетные значения концентрации метана $Y(\text{CH}_4)$ при воспламенении от сжатия метана с воздухом. Начальное давление $P_0 = 1$ ата, $[\text{CH}_4]_0 = 4.67\%$, степень сжатия $\varepsilon = 14.7$, число оборотов $n = 1000$ об/мин.

можно условно установить, используя концентрационные кривые метана (рис. 9). Например, можно принять, что указанная граница соответствует определенному значению глубины реакции по метану:

$$\eta = (Y_0 - Y_1)/Y_0,$$

где Y_0 и Y_1 — концентрация метана в начале и в конце реакции соответственно. Приняв значение η равным, например, 1%, можно получить в тех же координатах ($T_c - [\text{CH}_4]_0$) положение нижней границы области “холодно-голубых” пламен.

На рис. 10 представлены обе — верхняя и нижняя — границы “холодно-голубых” пламен, полученные расчетным путем. Расчетные границы можно сравнить с границами, определенными экспериментально (см. рис. 3). Видно, что расчетная область “холодно-голубых” пламен сдвинута к более высоким температурам на 100–200 град, т.е. к $T_c = 1000\text{--}1200$ К ($\sim 700\text{--}950^\circ\text{C}$), но, в общем, качественно правильно соответствует экспериментальной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной вывод работы — это заключение о том, что “голубые” пламена, наблюдаемые при самовоспламенении метана при сжатии в ДВС, в действительности являются не “холодными” и не “голубыми”, а смешанными неразделенными “холодно-голубыми” пламенами. В результате окисления метана практически одновременно появля-

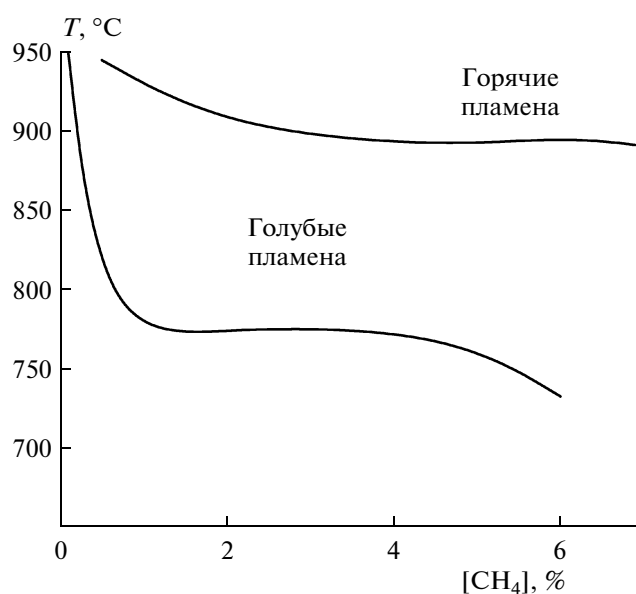


Рис. 10. Расчетные границы областей “холодно-голубых” и “горячих” пламен в смесях метана с воздухом при воспламенении от сжатия.

ются и накапливаются гидроперекись метила $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ и перекись водорода H_2O_2 , частичный распад которых приводит к появлению общего пика концентрации гидроксила OH и локальному ускорению реакции окисления, сопровождающейся свечением.

Указанные кинетические закономерности окисления метана применимы не только к условиям в ДВС, но и к условиям, реализующимся при переходе горения в детонацию в метановоздушных смесях. В этих условиях сжатие метановоздушной смеси осуществляется в ударных волнах, порождаемых ускоряющимся пламенем. Знание кинетической природы предпламенных реакций в этом случае может помочь в решении ряда практических задач, в частности задач предотвращения взрывов в угольных шахтах и разработки энергосберегающих импульсно-детонационных горелочных устройств нового поколения на природном газе [12].

Работа выполнена в рамках Государственного контракта №16.526.12.6018 “Разработка высокоскоростной энергосберегающей импульсно-детонационной газовой горелки для повышения эффективности тепловой работы промышленных печей и теплоэнергетических установок”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Egerton A.C., Moore N.P.W., Lyn W.T. // Nature. 1951. V. 167. P. 191.

2. *Downs D., Street J.C., Wheeler R.W.* // *Fuel*. 1953. V. 32. P. 279.
3. *Gaydon A.G., Moore N.P.W., Simonson J.P.* // *Proc. Roy. Soc.* 1955. V. A230. P. 1.
4. *Vanpee M.* // *Ann. Min. Belg.* 1947. V. 47. P. 1953.
5. *Vanpee M.* // *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L'Academie des Sci.* 1956. V. 243. P. 804.
6. *Barbieri G., Dimaio F.P. et al.* // *Comb. Sci. and Tech.* 1995. V. 106. P. 83.
7. *Соколик А.С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
8. *Басевич В.Я., Веденеев В.И.* // *Хим. физика*. 1998. Т. 17. № 5. С. 73.
9. *Басевич В.Я., Веденеев В.И., Фролов С.М., Романович Л.Б.* // Там же. 2005. Т. 24. № 2. С. 77.
10. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Посвянский В.С., Фролов С.М.* // *Горение и взрыв*. Вып. 5 / Под ред. С.М. Фролова. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2012. С. 167.
11. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Посвянский В.С., Фролов С.М.* // *Хим. физика*. 2013. Т. 32. № 4. С. 87.
12. *Фролов С.М., Аксенов В.С., Авдеев К.А. и др.* // Там же. 2013. Т. 32. № 3. С. 45.