

КИНЕТИЧЕСКИЕ ДЕТАЛЬНЫЙ И ГЛОБАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМЫ ДЛЯ СУРРОГАТНОГО ТОПЛИВА

В. Я. Басевич¹, А. А. Беляев², С. Н. Медведев³, В. С. Посвянский⁴, С. М. Фролов⁵

Аннотация: Для моделирования процессов горения в технических устройствах необходимо иметь кинетические механизмы топлив-суррогатов: детального кинетического механизма (ДКМ) и/или глобального механизма (ГМ). В работе рассмотрены механизмы окисления и горения суррогатного топлива для авиационного керосина JP-8. В литературе предложено много вариантов ДКМ и ГМ, в том числе на основе трех n-алканов — гептана, декана и додекана. Оправданием такого подхода является то, что JP-8 более чем на 70% состоит из n-алканов, остальное — циклические и непредельные углеводороды, ароматика, их производные и др. По известным данным хроматографирования JP-8 основными составляющими этого топлива являются n-алканы от n-C₈H₁₈ до n-C₁₆H₃₄. В работе рассмотрен вариант ДКМ суррогата JP-8 на основе 9 n-алканов, для которых ранее был предложен механизм окисления и горения. Полный объем такого ДКМ для окисления и горения суррогатного топлива — 162 компонента и 2380 реакций (каждая реакция учитывается в прямом и обратном направлении). Кинетика для ГМ разрабатывается отдельно для самовоспламенения и для распространения ламинарного пламени. Глобальные механизмы могут содержать не более 20 компонентов и 13 реакций. Представлены расчетные примеры самовоспламенения и распространения пламени. Вычисленные задержки самовоспламенения и скорости распространения пламени по ДКМ и по ГМ сравниваются с данными экспериментов. Последние достаточно удовлетворительно описываются предложенными механизмами.

Ключевые слова: горение; суррогатные топлива; авиационный керосин JP-8; кинетические детальные механизмы; кинетические глобальные механизмы

Для моделирования процессов горения в технических устройствах необходимо иметь кинетические механизмы суррогатных топлив — ДКМ и/или ГМ. Здесь рассмотрены такие механизмы для суррогатного топлива, моделирующего авиационный керосин JP-8 (зарубежный аналог отечественного ТС-1).

* Работа выполнена при поддержке Фонда перспективных исследований Российской Федерации и Российского научного фонда (проект 14-13-00082).

¹ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, basevich@chph.ras.ru

² Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, belyaevINF@yandex.ru

³ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, medvedevs@chph.ras.ru

⁴ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, vsposv@chph.ras.ru

⁵ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, smfrol@chph.ras.ru

Таблица 1 Состав суррогата JP-8

Углеводород	Объемные доли в суррогате (газовое состояние)
н-С ₈ H ₁₈	0,0154
н-С ₉ H ₂₀	0,0648
н-С ₁₀ H ₂₂	0,1420
н-С ₁₁ H ₂₄	0,1740
н-С ₁₂ H ₂₆	0,1777
н-С ₁₃ H ₂₈	0,1740
н-С ₁₄ H ₃₀	0,1600
н-С ₁₅ H ₃₂	0,0717
н-С ₁₆ H ₃₄	0,0204

Предложено много вариантов ДКМ и ГМ окисления и горения суррогатного топлива. В частности, в [1] рассмотрен вариант ДКМ на основе трех н-алканов — гептана, декана и додекана. Оправданием такого подхода является то, что JP-8 более чем на 70% состоит из н-алканов, остальное — циклические и непредельные углеводороды, ароматика, их производные и др. В [2] приводятся данные хроматографирования JP-8. Основными составляющими этого топлива являются н-алканы от н-С₈H₁₈ до н-С₁₆H₃₄.

В качестве суррогата для топлива JP-8 рассмотрим смесь, состоящую из 9 указанных н-алканов. Их кинетика исследуется в [3], где дается механизм окисления и горения нормальных алканов н-С_{*n*}H_{2*n*+2} с *n* = 1–16. Содержание н-алканов в суррогате примем без поправок согласно хроматограмме из [2] после нормировки (газовые объемные доли пропорциональны амплитудам хроматографических пиков, сумма объемов равна единице). Состав суррогата представлен в табл. 1.

Полный ДКМ для описания воспламенения и горения такого суррогатного топлива, как и в [3], включает 162 компонента и 2380 реакций (каждая реакция учитывается в прямом и обратном направлении).

Аррениусовские параметры ГМ для каждого типа процесса горения варьируются в зависимости от давления и состава смеси согласно правилам [4, 5].

Для двухстадийного самовоспламенения из [4] взят простой механизм (табл. 2 и 3), состоящий из 6 компонентов и реакций №№ 1–5, с изменением Аррениусовских параметров по ходу реакции при температуре T^* (при температуре перехода от низкотемпературной (индекс *u*) к высокотемпературной стадии (индекс *h*)). Поскольку к одному топливу добавлены еще 8 углеводородных компонентов, полный объем этого суррогатного ГМ становится больше — 14 компонентов и 13 реакций (соответственно добавлены 8 реакций расходования компонентов топлива в реакции № 1, *n* = 8–16); *P* — давление, *f* — коэффициент избытка горючего.

Как известно, значения Аррениусовских параметров ГМ не являются универсальными и выбираются такими, чтобы расчетный процесс горения с их приме-

Таблица 2 Глобальный кинетический механизм газозафазного окисления

№	Реакция	A_k , моль, л, с	n_k	E_k , ккал/моль
1	$C_nH_{2n+2} + (n + 0,5)O_2 \rightarrow CO + (n + 1)H_2$	$A_1(f)/p$	0	E_1
2	$H_2 + H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + H_2O$	$7 \cdot 10^{13}/p^{0.5}$	0	21
3	$CO + CO + O_2 \rightarrow CO_2 + CO_2$	$8,5 \cdot 10^{12}/p^{1.5}$	0	21
4	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$10^{12}/p$	0	41,5
5	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	$3,1 \cdot 10^{13}/p$	0	49,1
6	$H_2O + M \rightarrow R + R + M$	$2,8 \cdot 10^{17}/p$	-2	120
7	$R + R + M \rightarrow H_2O + M$	$9,5 \cdot 10^{12}$	-1	0

Таблица 3 Параметры реакции № 1, $n = 8-16$, $P = 1$ ата, $f = 1$

$T < T^*$			T^* , К	$T > T^*$		
A_{1u} , моль, л, с	n_{1u}	E_{1u} , ккал/моль	920	A_{1h} , моль, л, с	n_{1h}	E_{1h} , ккал/моль
$7,0 \cdot 10^{12}$	0	35,9			$7,0 \cdot 10^{12}$	0

нением описывал наиболее представительные экспериментальные данные. В отсутствие экспериментов с этой же целью могут быть использованы теоретические характеристики, полученные с помощью ДКМ.

Для ламинарного распространения пламени кинетика взята из [4], реакции №№ 1–7. Значение E_{1k} при распространении ламинарного пламени равно 50 ккал/моль. Предэкспонент реакции № 1 $A_1(f)$ зависит от состава смеси (т. е. от коэффициента избытка горючего f). Зависимость A_1 от состава смеси можно представить в виде $A_1 = (A_1)_{f=1}(K_f)_1$, где $(A_1)_{f=1}$ — значения предэкспонента для стехиометрической смеси. Для реакции № 1 это значение равно $(A_1)_{f=1} = 7 \cdot 10^{14}$ (моль, л, с). Что касается коэффициентов $(K_f)_1$, то их значения для разных f приведены в табл. 4.

Для расчетов самовоспламенения применялась 0-мерная кинетическая программа «КИНЕТ» ИХФ РАН, разработанная М. Г. Нейгауз, для распространения ламинарного пламени — программа [6]. Точность полученных решений можно приблизительно оценить, сопоставляя расчетные параметры (задержки самовоспламенения и скорости пламени) с опытными данными.

На рис. 1 представлены примеры расчетов самовоспламенения стехиометрической смеси суррогата с воздухом при начальной температуре $T_0 = 760$ К и давлении $P = 10$ ата.

Таблица 4 Коэффициенты для предэкспонента реакции № 1

f	$(K_f)_1$
0,67	4,16
0,83	2,09
1,0	1,0
1,25	0,35
1,54	0,06

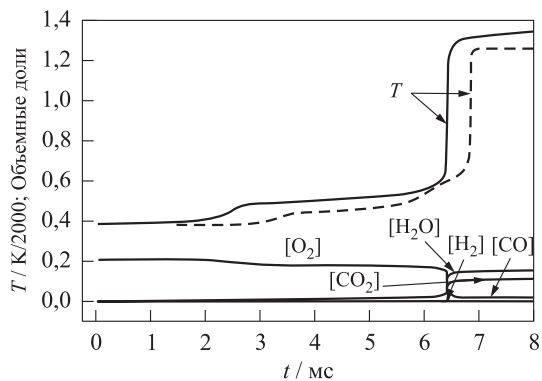


Рис. 1 Зависимость температуры T (штриховая кривая — по ДКМ, сплошная — по ГМ) и объемных долей компонентов реакции от времени при самовоспламенении стехиометрической топливно-воздушной смеси. Начальная температура $T_0 = 760$ К, давление $P = 10$ ата

Самовоспламенение по ДКМ протекает как трехстадийное (холодное — голубое — горячее пламя) и как двухстадийное — по ГМ, суммарные задержки приблизительно равны (для простоты в ГМ не введена усложненная кинетика, описывающая голубые пламена).

Видно, что температура горения по ГМ получается несколько выше. Различие объясняется тем, что в ГМ для процесса самовоспламенения не были использованы реакции № 6 и № 7, заметно контролирующие процесс тепловыделения, так как имелись в виду только расчеты задержек самовоспламенения. Однако даже их введение может быть недостаточным для правильного вычисления равновесной

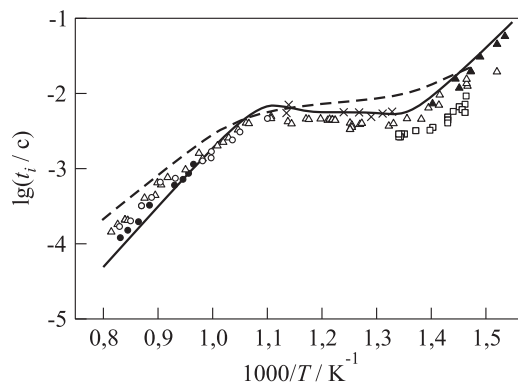


Рис. 2 Сравнение расчетных ((штриховая кривая — по ДКМ, сплошная — по ГМ) и опытных [2] (символы) задержек самовоспламенения стехиометрической топливно-воздушной смеси. Давление $P_0 = 10$ ата

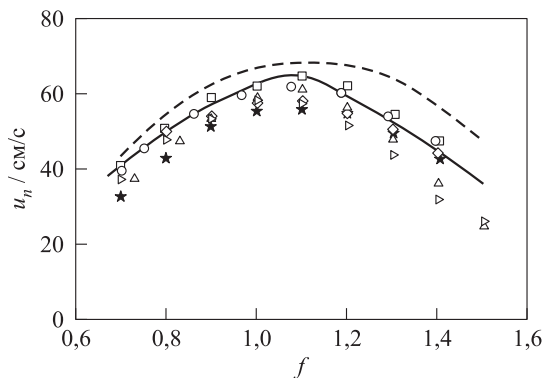


Рис. 3 Расчетные (штриховая кривая — по ДКМ, сплошная — по ГМ) и опытные [7–12] (символы) скорости распространения пламени для топливно-воздушных смесей разного состава. Начальная температура $T_0 = 400$ К, давление $P_0 = 1,0$ ата

температуры горения. Для уточненных расчетов требуется отдельно рассчитать равновесную температуру горения (обычно это не представляет затруднений, так как имеется большое количество термодинамических программ) и соответственно скорректировать указанные константы скоростей реакций.

Расчетные задержки самовоспламенения (рис. 2) можно сравнить с данными экспериментов из [2]. В этой работе известные из литературы задержки самовоспламенения (6 статей), полученные при давлениях от 8,6 до 51,7 ата, приведены авторами [2] к давлению 10 ата. Аррениусовские параметры ГМ для процесса самовоспламенения могут быть рекомендованы для указанных давлений и температур в диапазоне составов воздушных смесей f от 0,67 до 1,5.

Расчетные скорости распространения пламени (рис. 3) можно сравнить с экспериментальными данными [7–12]. Аррениусовские параметры ГМ для процесса распространения пламени могут быть рекомендованы для диапазонов давлений 1–100 ата и начальных температур 293–500 К; диапазон составов воздушных смесей f указан в табл. 4.

Представляется, что предложенные суррогатные ДКМ и ГМ достаточно удовлетворительно описывают кинетику окисления и горения JP-8.

Литература

1. Westbrook C. K., Sarofim A., Eddings E. C-SAFE validation project. Department of Chemical and Fuels Engineering. University of Utah, 2002. 86 p.
2. Allen C., Toulson E., Edwards T., Lee T. Application of a novel charge preparation approach to testing the autoignition characteristics of JP-8 // Combust. Flame, 2012. Vol. 159. No. 9. P. 2780–2788.

3. *Басевич В. Я., Беляев А. А., Посвянский В. С., Фролов С. М.* Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов: переход от C_1-C_{10} к $C_{11}-C_{16}$ // Хим. физика, 2013. Т. 32. № 4. С. 87–96.
4. *Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М.* Глобальные кинетические механизмы для расчета турбулентных реагирующих течений. Ч. 1. Основной химический процесс тепловыделения // Хим. физика, 1998. Т. 7. № 9. С. 112–128.
5. *Басевич В. Я., Фролов С. М.* Глобальные кинетические механизмы, разработанные для моделирования многостадийного самовоспламенения углеводородов в реагирующих течениях // Хим. физика, 2006. Т. 25. № 6. С. 54–62.
6. *Беляев А. А., Посвянский В. С.* Нормальная скорость распространения ламинарного пламени // Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. Гос. фонда алгоритмов и программ СССР, 1985. Т. 3. № 66. С. 35.
7. *Ji C., You X., Holley A. T., et al.* Propagation and extinction of mixtures of air with *n*-dodecane, JP-7, and JP-8 fuels. AIAA Paper No. 2008-974.
8. *Kumar K., Sung C. J., Hui X.* Laminar flame speeds and extinction limits of conventional and alternative jet fuels. AIAA Paper No. 2009-991.
9. *Singh D., Nishiie T., Qiao L.* Laminar burning speeds and Markstein lengths of *n*-decane/air, *n*-decane/O₂/He, Jet-A/air and S-8/air flames. AIAA Paper No. 2010-951.
10. *Meeks E., Naik C. V., Puduppakkam K. V., et al.* Experimental and modeling studies of the combustion characteristics of conventional and alternative jet fuels. Final Report NASA/CR-2011-216356, 2011.
11. *Dooley S., Won S. H., Heyne J., et al.* The experimental evaluation of a methodology for surrogate fuel formulation to emulate gas phase combustion kinetic phenomena // Combust. Flame, 2012. Vol. 159. No. 4. P. 1444–1466.
12. *Munzar J. D.* Laminar flame speed of jet fuel surrogates and second generation biojet fuel blends. Montreal, Quebec: McGill University, 2013. M.Sc. Thesis.

Поступила в редакцию 01.11.14

DETAILED AND GLOBAL KINETIC MECHANISMS FOR SURROGATE FUEL

B. Ya. Basevich, A. A. Belyaev, S. N. Medvedev, V. S. Posvyanskii, and S. M. Frolov

N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

Abstract: Detailed and global reaction mechanisms of oxidation and combustion of surrogate of aviation kerosene fuel JP-8 have been developed and validated. Surrogate fuel consists of normal alkane hydrocarbons from C_8H_{18} to $C_{16}H_{34}$, because gas chromatography spectrometry analysis of JP-8 fuel has demonstrated pronounced peaks for the C_8-C_{16} normal hydrocarbons. The detailed kinetic mechanism comprises 162 chemical species and 2380 reversible reactions, and global mechanism comprises 14 chemical species and 13 reactions. Satisfactory agreement between predicted and measured data on ignition delays and flame propagation velocities was obtained for both mechanisms.

Keywords: combustion; surrogate fuels; aviation kerosene JP-8; detailed kinetic mechanisms; global kinetic mechanisms

Acknowledgments

This work was supported by the Foundation for Advanced Research of Russian Federation and Russian Science Foundation (project No. 14-13-00082).

References

1. Westbrook, C. K., A. Sarofim, and E. Eddings. 2002. C-SAFE validation project. Department of Chemical and Fuels Engineering. University of Utah. 86 p.
2. Allen, C., E. Toulson, T. Edwards, and T. Lee. 2012. Application of a novel charge preparation approach to testing the autoignition characteristics of JP-8. *Combust. Flame* 159(9):2780–2788.
3. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, V. S. Posvyanskiy, and S. M. Frolov. 2013. Mechanisms of the oxidation and combustion of normal paraffin hydrocarbons: Transition from C₁–C₁₀ to C₁₁–C₁₆. *Rus. J. Phys. Chem. B* 7(2):161–169. doi: 10.1134/S1990793113020103.
4. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, and S. M. Frolov. 1998. Global'nye kineticheskie mekhanizmy dlya rascheta turbulentnykh reagiruyushchikh techeniy. Ch. 1. Osnovnoy khimicheskoy protsess teplovydeleniya [Global kinetic mechanisms for calculating turbulent reactive flows. 1. The basic chemical heat-release process]. *Khim. Fiz.* 17(9):1747–1772.
5. Basevich, V. Ya., and S. M. Frolov. 2006. Global'nye kineticheskie mekhanizmy, razrabotannye dlya modelirovaniya mnogostadiynogo samovosplamneniya uglevodorodov v reagiruyushchikh techeniyakh [Global kinetic mechanisms for modeling multistage ignition of hydrocarbons in reactive flows]. *Khim. Fiz.* 25(6):54–62.
6. Belyaev, A. A., and V. S. Posvyanskiy. 1985. Normal'naya skorost' rasprostraneniya laminarnogo plameni [Normal velocity of laminar flame propagation]. *Algoritmy i programmy. Inform. byull. Gos. fonda algoritmov i program SSSR* [Algorithms and programs. Newsletter of the State Fund of Algorithms and Programs of the USSR] 3(66):35.
7. Ji, C., X. You, A. T. Holley, *et al.* 2008. Propagation and extinction of mixtures of air with *n*-dodecane, JP-7, and JP-8 fuels. AIAA Paper No. 2008-974.
8. Kumar, K., C. J. Sung, and X. Hui. 2009. Laminar flame speeds and extinction limits of conventional and alternative jet fuels. AIAA Paper No. 2009-991.
9. Singh, D., T. Nishiie, and L. Qiao. 2010. Laminar burning speeds and Markstein lengths of *n*-decane/air, *n*-decane/O₂/He, Jet-A/air and S-8/air flames. AIAA Paper No. 2010-951.
10. Meeks, E., C. V. Naik, K. V. Puduppakkam, *et al.* 2011. Experimental and modeling studies of the combustion characteristics of conventional and alternative jet fuels. Final Report NASA/CR-2011-216356.
11. Dooley, S., S. H. Won, J. Heyne, *et al.* 2012. The experimental evaluation of a methodology for surrogate fuel formulation to emulate gas phase combustion kinetic phenomena. *Combust. Flame* 159(4):1444–1466.
12. Munzar, J. D. 2013. Laminar flame speed of jet fuel surrogates and second generation biojet fuel blends. Montreal, Quebec: McGill University. M.Sc. Thesis.

Received November 1, 2014

Contributors

Basevich Valentin Ya. (b. 1926) — Doctor of Science in technology, professor, chief research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; basevich@chph.ras.ru

Belyaev Andrey A. (b. 1954) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; belyaevIHF@yandex.ru

Medvedev Sergey N. (b. 1985) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; engineer, Noncommercial Partnership Center of Pulse Detonation Combustion, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; medvedevs@chph.ras.ru

Posvyanskii Vladimir S. (b. 1940) — Candidate of Science in physics and mathematics, head of laboratory, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; vsposv@chph.ras.ru

Frolov Sergey M. (b. 1959) — Doctor of Science in physics and mathematics, head of department, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; scientific head, Noncommercial Partnership Center of Pulse Detonation Combustion, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; professor, National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; smfrol@chph.ras.ru