

УДК 662.612.12:533.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАДЕРЖКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ ПАРОВ ВЫСОКОПЛОТНЫХ СТРУКТУРНО-НАПРЯЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ВОЗДУХОМ

Л. С. Яновский, В. М. Ежов, Н. А. Червонная, М. А. Ильина

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, vmezhov@ciam.ru

Структурно-напряженные углеводороды (СНУ) обладают повышенными энергетическими характеристиками по сравнению с обычными жидкими углеводородами. Приведены результаты исследования периода индукции воспламенения смесей паров СНУ с воздухом в зависимости от температуры и коэффициента избытка воздуха. Проведено сравнение полученных результатов с аналогичными результатами для смесей паров *n*-алканов с воздухом. Определены периоды индукции воспламенения смеси паров двух СНУ с воздухом. Данные по задержке воспламенения топливовоздушных смесей необходимы при проектировании камер сгорания двигателей, а также при создании и оценке возможностей применения новых горючих.

Ключевые слова: ударная труба, ударная волна, период индукции воспламенения, структурно-напряженные углеводороды.

DOI 10.15372/FGV20220502

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия ведутся активные поиски в обеспечение создания жидких горючих с высокой энергоемкостью [1, 2]. Эти горючие должны обладать большой теплотой сгорания, высокой плотностью, низкой температурой плавления и малой вязкостью при низких температурах [3].

Перспективными компонентами таких горючих могут быть структурно-напряженные углеводороды (СНУ) ввиду их повышенных энергетических характеристик при сопоставимых уровнях низкотемпературной вязкости и температуры застывания по сравнению с обычными нормальными и циклическими углеводородами, т. е. без структурной напряженности [3].

В качестве компонентов энергоемких горючих обычно рассматриваются углеводороды, обладающие повышенной плотностью, низкой температурой плавления и малой вязкостью при отрицательной температуре [1]. Для этих углеводородов характерна высокая объемная теплота сгорания, которая растет с увеличением содержания углерода в молекуле углеводорода [1]. При этом, если массовая доля уг-

лерода достигает $91 \div 92\%$, углеводород при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ переходит в твердое агрегатное состояние.

Энергоемкость углеводородов может быть еще больше увеличена за счет тройных связей, а также путем повышения напряженности углеродной структуры, которая возникает при образовании циклического соединения с числом атомов углерода менее 6.

В условиях высоких скоростей потока в камере сгорания и, как следствие, малого времени пребывания сведения о периоде индукции воспламенения τ топливовоздушной смеси становятся особенно актуальными и, возможно, решающими при выборе энергоемкого горючего [4, 5].

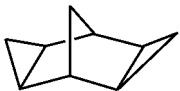
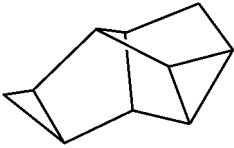
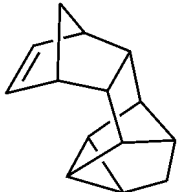
Период индукции — интегральный показатель, включающий в себя время испарения топлива и смешения паров топлива с воздухом, время нагрева до температуры самовоспламенения и время до начала химической реакции, т. е. характеризует период времени от нагрева топливовоздушной смеси до температуры самовоспламенения до начала химической реакции.

Параметр τ может быть определен экспериментально в ударных трубах. Ударной волной газообразная топливовоздушная смесь нагревается до температуры самовоспламенения. При этом измеряется время до начала химической реакции.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0089-2019-0017 (регистрационный номер АААА-АА19-119120690042-9).

© Яновский Л. С., Ежов В. М., Червонная Н. А., Ильина М. А., 2022.

Таблица 1
Структура и формулы соединений

Соединение	Структура и формула соединения
Тетрациклонан	 C_9H_{12}
Пентациклодекан	 $C_{10}H_{12}$
Циклопропанированный винилбициклогептен	 $C_{11}H_{16}$
Гексациклотетрадецен	 $C_{14}H_{16}$

В работе впервые были исследованы смеси паров СНУ (брутто-формулы C_9H_{12} , $C_{10}H_{12}$, $C_{11}H_{16}$ и $C_{14}H_{16}$), а также *n*-алканов (C_9H_{20} , $C_{10}H_{22}$ и $C_{11}H_{24}$) с воздухом. Коэффициент избытка воздуха в смесях составлял $\alpha = 0.8$, 1 и 2.

СНУ представляют собой полициклические насыщенные углеводороды различного строения. Их структура приведена в табл. 1.

Методика определения периода индукции в ударных трубах характеризуется широким диапазоном температур и давлений топливо-воздушной смеси, а также высокой точностью измерений, которые обусловлены высокой скоростью нагрева смеси и практически полным отсутствием тепловых потерь в окружающую среду [6].

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование периода индукции воспламенения смесей СНУ с воздухом проводилось в ударной трубе ИПХФ РАН [7]. Схема и фото-

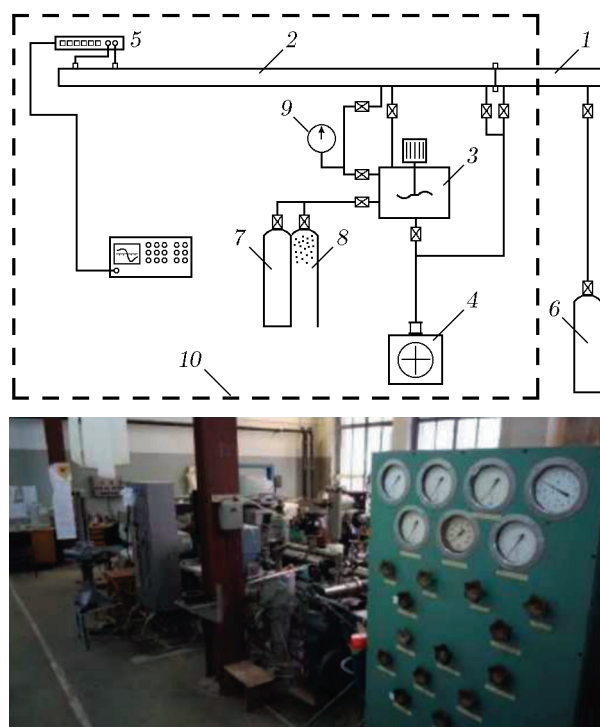


Рис. 1. Схема и фотография ударной трубы:

1 — камера высокого давления, 2 — канал низкого давления, 3 — смеситель, 4 — вакуумный насос, 5 — пьезоэлектрические датчики и фотоэлектронный умножитель, 6 — баллон с толкающим газом, 7 — сосуд с жидким углеводородом, 8 — воздушный фильтр, 9 — манометр, 10 — обогреваемый контур

графия установки приведены на рис. 1.

Ударная труба изготовлена из нержавеющей стали. Испытуемая смесь набирается в канал низкого давления 2 длиной 4.5 м, диаметром 76 мм, который перед испытанием откачивался до остаточного давления, не превышающего 10^{-2} Торр. Смесь готовилась в смесителе 3, снабженном механической мешалкой.

Сосуд с жидким углеводородом 7 подсоединялся к вакуумной системе установки 4. Количество паров углеводорода, набранное в смеситель, определялось по показаниям манометра 9. Воздух пропусклся через прокаленный $CaCl_2$ и набирался в смеситель для подготовки смеси аналогичным образом.

Камера высокого давления 1 и канал низкого давления 2 разделены диафрагмой, изготовленной из медной ленты толщиной 0.2 мм. Толкающий газ (гелий) подавался в камеру высокого давления из баллонов высокого давления 6. При достижении достаточного перепада давления, примерно равного 13 бар, происхо-

Таблица 2

Данные, полученные авторами и опубликованные в [2]

Данные авторов					Данные [2]			Толкающий газ
p_1 , Торр	D , км/с	p_5 , бар	T_5 , К	τ , мкс	τ^* , мкс	T_5^* , К	p_5^* , бар	
200	1.03	13.4	1 170	362 (726)	1 428	1 181	14.1	He
205	1.03	13.7	1 170	711 (1 002)	1 428	1 181	14.1	He
248	1.09	19.3	1 271	195 (448)	624	1 250	20.9	H ₂
248	1.06	17.8	1 221	163 (448)	1 056	1 226	17.0	H ₂

Примечание. p_1 — давление перед фронтом падающей ударной волны, p_5 — давление за фронтом отраженной ударной волны, T_5 — температура за фронтом отраженной ударной волны.

дит разрыв диафрагмы на крестообразном ноже с последующим образованием ударной волны.

Высококипящие углеводороды (C₉+) обладают низким давлением насыщенных паров, что затрудняет приготовление газовой смеси. Для повышения летучести углеводородов основные элементы ударной трубы были размещены в обогреваемом контуре 10, позволяющем повысить температуру исходного углеводорода и установки до 45 °С.

Количество воздуха при подготовке смеси рассчитывалось из молярных соотношений реакции горения углеводородов. Значение коэффициента избытка воздуха варьировалось в диапазоне $\alpha = 0.8 \div 2$.

В торцевой части камеры низкого давления располагалась измерительная секция 5 длиной 1 м с пьезоэлектрическими датчиками и фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79 и фильтром УФС-5 с диапазоном пропускания 240 ÷ 400 нм для регистрации излучения радикалов ОН• в области 306 нм. Датчики фиксировали скорость ударной волны D и лабораторное время задержки воспламенения топливовоздушной смеси t_1 .

Параметры газовой смеси за фронтом рассчитывались с помощью известных соотношений по измеренной скорости ударной волны [8]. Для расчета использовались аналитические зависимости энтальпии смесей газов от температуры [9] и уравнение Менделеева — Клапейрона.

Параметр τ определялся по появлению излучения радикала ОН•. Из-за того что лабораторное время задержки воспламенения определялось для движущегося газа, применялся пересчет τ в неподвижных координатах [10]:

$$\tau = t_1 \frac{D}{v_2},$$

где v_2 — скорость потока за фронтом ударной волны.

2. ВЕРИФИКАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

К настоящему времени опубликовано большое количество работ по исследованию метановоздушных смесей с помощью ударных труб [2–5]. При этом значительная часть работ выполнена в отраженных ударных волнах.

Для оценки достоверности результатов определения параметра τ проведено сопоставление полученных нами результатов с данными авторов [2] для метановоздушной смеси. Соотношение метана и воздуха в обоих случаях соответствовало стехиометрическому соотношению, равному 1 : 10.

Для обеспечения за фронтом ударной волны уровня параметров смеси, соответствующего данным [2], исследования проводились в отраженных ударных волнах, для чего в торец установки со стороны измерительной секции была установлена специальная заглушка. Назначение заглушки заключается в переносе торцевой стенки ударной трубы на расстояние 2 см от пьезоэлектрического датчика и окна для фотоэлектрического умножителя.

Эксперименты проводились с применением алюминиевых диафрагм толщиной 0.5 мм. Давление, при котором происходил разрыв диафрагмы, составляло 18 бар.

Данные, полученные авторами и опубликованные в [2], приведены в табл. 2.

Газ за фронтом отраженной ударной волны неподвижен, поэтому пересчет лаборатор-

ного времени задержки воспламенения в τ не требуется.

В работе [2] величина τ^* определялась не так, как описано выше, а как интервал времени между прохождением отраженной ударной волны и моментом наибольшего нарастания давления (максимума $\frac{dp}{dt}$). Поэтому в табл. 2 кроме значений τ (определенных как в § 1) представлены также интервалы времени между моментом прохождения отраженной волны и моментом появления первого максимума сигнала фотумножителя (значения в скобках). Эти значения (в скобках) оказались гораздо ближе к значениям τ^* из [2]. Таким образом, имеет место качественное совпадение результатов авторов и опубликованных результатов, но количественно результаты отличаются вследствие различий в условиях проведения эксперимента.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРИОДА ИНДУКЦИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СНУ

Исследование времени задержки воспламенения СНУ проводилось в падающей ударной волне. Это обеспечило большую однородность исследуемой газовой смеси и достоверность результатов за счет большей точности расчета параметров за фронтом падающей ударной волны и исключения влияния неблагоприятных факторов в сравнении с исследованиями в отраженной ударной волне [5].

Ошибки определения: для τ — 1.5 %, для T_5 — 1 %, для p_5 — 1.5 %, для D — 3 % [7]. Эти значения ошибок получены в результате анализа погрешностей используемых измерительных приборов и точности аппроксимации энthalпии.

Результаты измерения периода индукции воспламенения τ СНУ и n -алканов в ударной трубе (рис. 2–4) показали, что значения τ для СНУ и n -алканов экспоненциально снижаются с повышением температуры, а также уменьшаются с ростом параметра α .

Наименьшие значения τ получены для СНУ $C_{11}H_{14}$ при температуре 700 К: $\tau = 2130$ мкс при $\alpha = 2$; $\tau = 2563$ мкс при $\alpha = 1$; $\tau = 2772$ мкс при $\alpha = 0.8$. Для СНУ $C_{10}H_{12}$ при температуре 700 К задержка воспламенения составила: $\tau = 3838$ мкс при $\alpha = 2$; $\tau = 5298$ мкс при $\alpha = 1$; $\tau = 8118$ мкс при $\alpha = 0.8$. Для СНУ C_9H_{12} при 700 К $\tau = 4009$ мкс при $\alpha = 2$; $\tau = 6847$ мкс при $\alpha = 1$; $\tau = 4415$ мкс

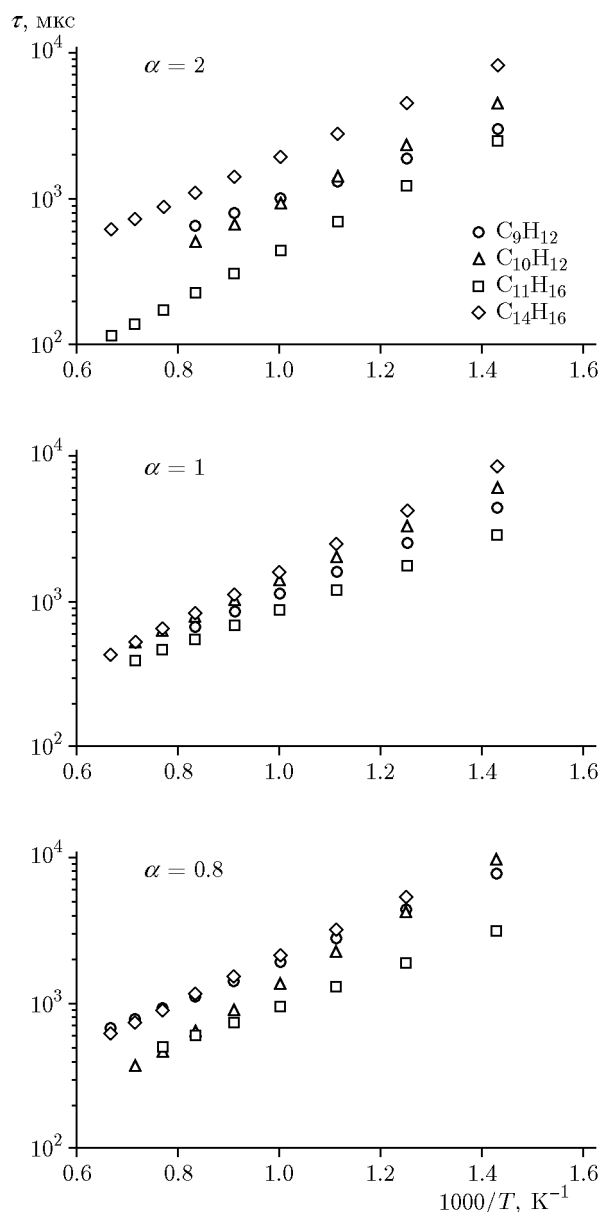


Рис. 2. Период индукции воспламенения СНУ

при $\alpha = 0.8$. Для СНУ $C_{14}H_{16}$ при 700 К $\tau = 7161$ мкс при $\alpha = 2$; $\tau = 72687$ мкс при $\alpha = 1$; $\tau = 8918$ мкс при $\alpha = 0.8$.

Период индукции воспламенения n -алканов снижается с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Связь этого параметра с числом атомов углерода в молекулах СНУ не установлена. Вероятно, это связано со сложными структурными различиями СНУ.

Значения параметра τ СНУ ниже, чем n -алканов с тем же числом атомов углерода в молекуле. При 700 К ($\alpha = 1$) для n -нонана $\tau = 7700$ мкс, для C_9H_{12} — 3850 мкс, n -декана —

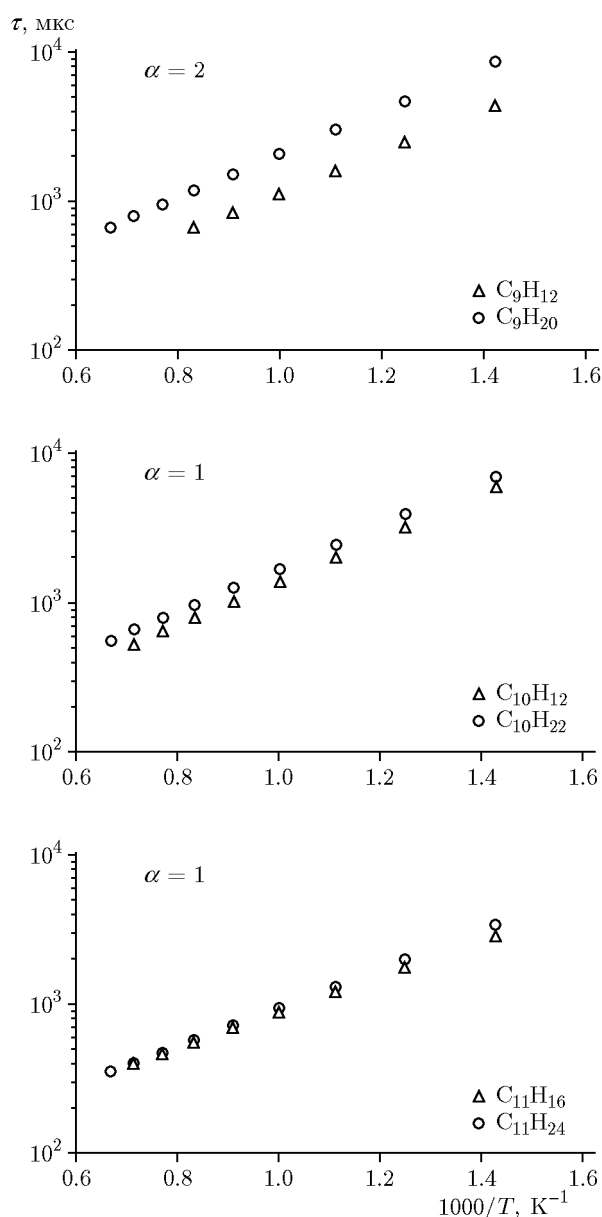


Рис. 3. Период индукции воспламенения СНУ и *n*-алканов с одинаковым числом атомов углерода в молекуле

6 290 мкс, $C_{10}H_{12}$ — 5 300 мкс, *n*-ундекана — 3 010 мкс, $C_{11}H_{16}$ — 2 563 мкс.

Значения параметра τ смеси паров СНУ сопоставимы со значениями параметра τ «быстрого» углеводорода. Так, при 700 К ($\alpha = 0.8$) для C_9H_{12} $\tau = 6 810$ мкс, для $C_{11}H_{16}$ — 2 770 мкс. В то же время для смеси C_9H_{12} и $C_{11}H_{16}$ в тех же условиях параметр τ составляет 2 120 мкс.

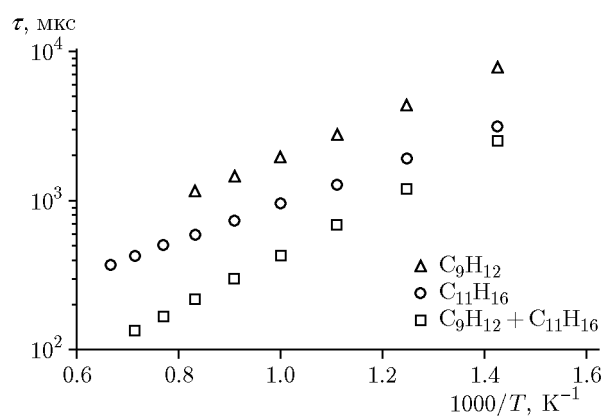


Рис. 4. Период индукции воспламенения СНУ C_9H_{12} и $C_{11}H_{16}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования периода индукции воспламенения СНУ в ударной трубе показали следующее.

Период индукции смесей паров СНУ и *n*-алканов с воздухом снижается с повышением температуры и коэффициента избытка воздуха. Для смесей паров *n*-алканов C_9H_{20} , $C_{10}H_{22}$ и $C_{11}H_{24}$ с воздухом этот параметр снижается в ряду от *n*-нонана к *n*-ундекану.

Значения параметра τ смеси паров *n*-алканов с воздухом выше, чем у смесей паров СНУ с тем же числом атомов углерода в молекуле с воздухом.

Период индукции смеси паров двух СНУ C_9H_{12} и $C_{11}H_{16}$ с воздухом сопоставим со значением этого параметра для смеси паров СНУ $C_{11}H_{16}$ с воздухом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакулин В. Н., Дубовкин Н. Ф., Котова В. Н. Энергоёмкие горючие для авиационных и ракетных двигателей / под ред. Л. С. Яновского. — М.: Физматлит, 2009.
2. Huang J., Hill P. G., Bushe W. K., Munshi S. R. Shock-tube study of methane ignition under engine-relevant conditions: experiments and modeling // Combust. Flame. — 2004. — V. 136, N 1-2. — P. 25-42. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2003.09.002.
3. Заманский В. М., Борисов А. А. Механизм и прототипирование самовоспламенения перспективных топлив // Итоги науки и техники. Сер. кинетика и катализ. — М.: ВИНТИ, 1989. — Т. 19.

4. Власов П. А., Демиденко Т. С., Смирнов В. Н., Тереза А. М., Аткин Э. В. Хемилюминесцентное свечение CH^* , OH^* при воспламенении этана за отраженными ударными волнами // Хим. физика. — 2016. — Т. 35, № 11. — С. 54–61. — DOI: 10.7868/S0207401X16110133.
5. Petersen E. L., Röhrig M., Davidson D. F., Hanson R. K., Bowman C. T. High-pressure methane oxidation behind reflected shock waves // 26th Symp. (Int.) Combust. — 1996. — P. 799–806.
6. Дубовкин Н. Ф., Маланичева В. Г., Массур Ю. П., Федоров Е. П. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив: справочник. — М.: Химия, 1985.
7. Ежов В. М., Куликов С. В., Мягков Ю. П., Папанов О. А., Червонная Н. А., Яновский Л. С. Измерение времен задержки воспламенения метана в воздухе на установке «Ударная труба» при низких начальных давлениях // Хим. физика. — 2021. — Т. 40, № 6. — С. 66–70. — DOI: 10.31857/S0207401X21060030.
8. Лифшиц Е. М., Ландау Л. Д. Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. — 3-е изд., перераб. — М.: Наука; Гл. ред. физ-мат. лит., 1986.
9. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / под ред. В. М. Татевского. — М.: Гостоптехиздат, 1960.
10. Гейдон А. Г., Герл И. Р. Ударная труба в химической физике высоких температур / пер. с англ.; под ред. С. А. Лосева. — М.: Мир, 1966.

Поступила в редакцию 24.03.2022.

После доработки 26.04.2022.

Принята к публикации 25.05.2022.