

УДК 544.45

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОБАВОК НА ВОСПЛАМЕНЕНИЕ МЕТАНОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

В. Я. Агроскин, Б. Г. Бравый, Г. К. Васильев, В. И. Гурьев,
С. А. Каштанов, Е. Ф. Макаров, С. А. Сотниченко, Ю. А. Чернышев

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, chern@icp.ac.ru

Методом численного моделирования исследованы особенности воспламенения метановоздушной смеси с добавками ClF_5 , ClF_3 , OF_2 , H_2O_2 (содержание добавки в смеси $\leq 1\%$). Определена температура воспламенения смеси в зависимости от начального давления и количества добавки. Показано, что введение в смесь добавок приводит к значительному снижению температуры воспламенения вследствие ускорения образования активных частиц и интенсификации цепного механизма процесса. Наиболее эффективной из рассмотренных добавок является пентафторид хлора, наименее — перекись водорода.

Ключевые слова: смесь метан — воздух, молекулярные добавки, сверхзвуковое горение, математическое моделирование, температура воспламенения.

DOI 10.15372/FGV20210202

ВВЕДЕНИЕ

Летательный аппарат с гиперзвуковым прямоточным воздушно-реактивным двигателем (ГПВРД) нуждается в разгоне до скорости, при которой запускается двигатель и обеспечивается его устойчивая работа. Считается, что нижний уровень диапазона полетных скоростей гиперзвукового летательного аппарата (ГЛА) соответствует числу Маха $M = 5$. Для обеспечения требуемой начальной скорости необходим тот или иной ускоритель, с которого стартует аппарат с ГПВРД.

Разгон ГЛА осуществляют, как правило, ракетным ускорителем, запускаемым с самолета-носителя. Конструкционная скорость современных самолетов с турбореактивными двигателями (ТРД) достигает $M = 3.5$. В настоящее время прилагаются усилия, чтобы перекрыть скоростные диапазоны аппаратов с ТРД и ГПВРД. В идеале это позволит использовать в качестве ускорителя ГЛА реактивный самолет. С этой целью дорабатываются стандартные турбодвигатели на предмет расширения их скоростного диапазона до $M = 4$. В то же время идет работа над ГПВРД, чтобы, напротив, снизить его минимальную скорость. Один

из реальных путей для этого — снижение температуры воспламенения топливно-воздушной смеси, что позволит снизить температуру воздуха на входе в камеру сгорания и, соответственно, скорость разгоняющего летательного аппарата.

В настоящее время рассматриваются различные методы, направленные на снижение температуры воспламенения. Среди этих методов — инициирование сверхзвукового горения электрическими разрядами различных типов, лазерным излучением, электронным пучком высокой энергии. Дополнительная генерация активных радикалов в зоне воспламенения и горения позволяет уменьшить время инициирования горения. Проведенные исследования подтвердили возможность управления процессами воспламенения с помощью указанных методов при невысокой температуре на входе, когда самовоспламенение невозможно (см., например, [1–3]).

Другой путь снижения температуры воспламенения — введение в высокоскоростной поток химически активных веществ. В настоящей работе проводится расчетно-теоретическое исследование влияния вводимых в метановоздушную смесь молекулярных добавок ClF_5 , ClF_3 , OF_2 , H_2O_2 , распадающихся с образованием атомов и/или радикалов, на воспламенение смеси. Отметим, что влияние добавления перекиси водорода на воспламенение

Работа выполнена при финансовой поддержке задания АААА-А19-119070790003-7.

© Агроскин В. Я., Бравый Б. Г., Васильев Г. К.,
Гурьев В. И., Каштанов С. А., Макаров Е. Ф.,
Сотниченко С. А., Чернышев Ю. А., 2021.

смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$ впервые численно изучалось в работе [4]. Замена $5 \div 10$ % CH_4 на H_2O_2 сокращала задержку воспламенения более чем на порядок величины во всех рассмотренных случаях. Механизм ускорения воспламенения приписывался реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{OH} + \text{M}$, где M — любая частица. Что касается добавок ClF_5 , ClF_3 , OF_2 , то, насколько нам известно, влияние их на динамику воспламенения смеси не изучалось. Соединения ClF_5 , ClF_3 , OF_2 являются сильными окислителями, и можно ожидать, что воздействие их на кинетику воспламенения метана будет заметным. Эти вещества исследованы в качестве высокоэффективных хранимых окислителей в системах ракетного топлива (см., например, [5]). Их можно хранить в емкостях из обычных конструкционных материалов — стали, меди, алюминия, монеля, никеля и т. п. — из-за образования тонкой защитной пленки нерастворимого фторида металла.

Метан является простейшим углеводородом, и кинетика окисления его в настоящее время достаточно хорошо изучена. Известно, что метан относится к числу наиболее трудно воспламеняемых предельных углеводородов. В то же время в силу ряда причин (относительно большой удельный импульс, хорошие криогенные свойства) метан является наиболее привлекательным из углеводородных топлив. Поэтому поиск газовых добавок, эффективно понижающих температуру воспламенения метана, представляет практически важную задачу.

При длине камеры сгорания ≈ 1 м и минимально возможной для ГПВРД скорости потока в камере сгорания, соответствующей значению $\text{M} = 1$, время прохода смеси через нее составляет примерно 1 мс. Отсюда следует, что время сгорания топлива при сверхзвуковом горении должно лежать в миллисекундном диапазоне.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Известно, что для описания динамики химических превращений при горении метановоздушной смеси необходимы достаточно сложные кинетические схемы. В настоящее время существует ряд механизмов окисления низших углеводородов. Широко известны последовательные версии, разработанные в Исследовательском институте газа (GRI), — GRI-Mech 1.2 [6] (1994 г.), GRI-Mech 2.11 [7] (1995 г.) и GRI-Mech 3.0 [8] (1999 г.). В механизмы

GRI-Mech 1.2 и GRI-Mech 2.11 включены углеводороды с числом атомов углерода 1 или 2, в механизм GRI-Mech 3.0 добавлялись углеводороды C_3 . Механизм GRI-Mech 3.0 был проверен по результатам более чем 60 экспериментальных работ и оптимизирован для диапазонов параметров: температура $T = 1000 \div 2500$ К, давление $p = 10$ Торр \div 10 атм, эквивалентное отношение $\phi = 0.1 \div 5$. Однако при $T < 1000$ К механизм окисления углеводородов заметно отличается от высокотемпературного механизма. Это отличие связано с возрастающей ролью реакций с участием пероксидов углеводородов, стабильность и концентрация которых растут с уменьшением температуры. Влияние этих реакций было учтено в дальнейших разработках механизмов окисления. Расширенная версия RAMEC механизма GRI-Mech 1.2 представлена в работе [9]. Механизм расширен за счет добавления 13 реакций и 5 частиц. Учтены реакции метилпероксидных CH_3O_2 и этилпероксидных $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ радикалов, гидропероксидов метила $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ и этила $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$, а также некоторых реакций радикалов CH_3O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, отсутствующих в GRI-Mech 1.2. Показано, что роль введенных реакций увеличивается с уменьшением температуры ниже 1400 К и с увеличением давления выше 100 атм.

Дальнейшее развитие механизмов горения углеводородов связано с уточнением и оптимизацией констант скорости реакций на основе новых экспериментальных работ. В работе [10] представлен детальный механизм окисления низших углеводородов $\text{C}_1 \div \text{C}_2$. Этот механизм вошел составной частью в разработанные позднее Центром химии горения в Голуэйском университете, Ирландия, версии AramcoMech 1.3 (2013 г.), AramcoMech 2.0 (2016 г.) и AramcoMech 3.0 (2018 г.). Версии доступны на сайте NUI Galway [11]. В этих версиях представлены кинетические и термодинамические свойства большого количества углеводородов $\text{C}_1 \div \text{C}_4$ и окисгенированных топлив на их основе. Механизм AramcoMech 3.0 проверен на большом числе экспериментальных измерений, включая данные, полученные на ударных трубах, машинах быстрого сжатия, данные по скорости пламени. В последующих расчетах мы использовали базу данных AramcoMech 3.0.

Детальные механизмы включают в себя большое число реакций и участвующих в них частиц. Поэтому вызывают интерес редуци-

рованные механизмы, разработанные на базе упомянутых механизмов, например механизм REDRAM [12] (34 реакции, 22 частицы) и механизм, представленный в работе [13] (51 реакция, 23 частицы). Они получены удалением реакций и частиц, играющих относительно малую роль в окислении углеводородов, что несколько ухудшает точность расчетов, но значительно увеличивает скорость счета.

В настоящей работе использовали редуцированный механизм окисления углеводородов, основанный на механизме GgMech 3.0. Схема реакций ограничивалась низшими углеводородами $C_1 \div C_2$.

Основными активными частицами при окислении метана являются атомы O и H и радикалы OH, HO_2 , CH_3 , HCO, CH_3O , CH_3O_2 , C_2H_5 , C_2H_3 . В ходе превращения образуются промежуточные продукты CH_2O , CO, H_2 , H_2O_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3OH и т. п. Конечными продуктами являются углекислый газ CO_2 и вода H_2O , и конечное брутто-превращение имеет вид $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$.

На основе проведенных нами расчетов был выполнен отбор процессов, влияющих на температуру воспламенения рабочих смесей, при условии, что время сгорания 90 % исходного топлива составляет 1 мс (обоснование такого выбора см. в следующем параграфе). Время сгорания метана, а также время тепловыделения превышают это время не более чем на несколько процентов.

Расчеты показали, что концентрация атомов O и радикалов HCO заметно меньше концентраций других активных частиц. В силу этого реакции между двумя активными частицами исключали из рассмотрения, если одной из частиц был атом O или радикал HCO. Главное направление превращения этана, образующегося в реакции $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$, соответствует последовательности $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_3$. Гибель радикала C_2H_5 , образующегося в реакциях этана с различными активными частицами, происходит в быстрой реакции $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$. В результате концентрация радикалов C_2H_5 относительно невелика, и их реакции с другими активными частицами не вносят заметного вклада в расчетные значения времени 90 %-го превращения метана и температуры воспламенения. Аналогично, концентрация радикалов C_2H_3 , образующихся в реакциях этилена с различными активными частицами и гибнущими в очень

быстрой реакции $C_2H_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + HCO$, мала, в силу чего реакции радикалов C_2H_3 с другими активными частицами не учитывались.

В итоге с учетом сделанных замечаний был принят кинетический механизм, включающий в себя процессы, приведенные в табл. 1. Таблица составлена в соответствии со стандартами Chemkin-II [14]. Основным источником количественной информации служила база данных GgMech 3.0. Константа скорости реакции (39) взята из [15], реакции (22) — из [8]. Все химические реакции в таблице считаются обратимыми. Константа скорости обратной реакции равна отношению константы скорости прямой реакции к константе равновесия реакции. Алгоритм вычисления константы равновесия химической реакции изложен, например, в [14, с. 17–21]. При вычислении констант равновесия использовали термодинамические файлы GgMech 3.0. Для реакций, зависящих от давления (реакции (5), (10), (34), (35), (43), (50), (51)), приведены константы скорости в пределе высоких давлений, константы скорости в пределе низких давлений (LOW), параметры Трое, определяющие поведение константы скорости в переходной области, и эффективности частиц в качестве третьего тела в столкновении по отношению к N_2 . Формализм Трое [16] (см. также [14, с. 22–23]) позволяет по этим данным найти константу скорости реакции в переходной области. Термином «DUPLICATE» помечены реакции, которые введены в схему дважды, чтобы описать значение константы скорости реакции в широком температурном интервале. В табл. 1 это реакции (18), (20), (25), (37), (46). Константа скорости реакции в этом случае равна сумме представленных в таблице констант скорости. При использовании фторсодержащих добавок схему дополняли процессами, приведенными в табл. 2. При составлении ее придерживались тех же принципов, что и при составлении табл. 1 — в нее включали только значимые для миллисекундного диапазона времени элементарные реакции. Количественная информация, касающаяся реакций, приведенных в табл. 2, взята из базы данных [17]. Константы скорости реакций в табл. 1 и 2 приведены в виде $k = AT^b \exp(-E/RT)$, размерность A — $cm^3/(mоль \cdot c)$ для бимолекулярных реакций, $cm^6/(mоль^2 \cdot c)$ для тримолекулярных реакций, $1/c$ для мономолекулярных

Таблица 1
Ключевые реакции при воспламенении метановоздушной смеси

Номер	Реакция	A	b	E
1	$O + CH_4 = OH + CH_3$	$1.02 \cdot 10^9$	1.50	8 600
2	$O + CH_2O = OH + HCO$	$6.26 \cdot 10^9$	1.15	2 260
3	$O + C_2H_4 = CH_3 + HCO$	$7.453 \cdot 10^6$	1.88	183
4	$O + C_2H_6 = OH + C_2H_5$	$3.55 \cdot 10^6$	2.40	5 830
5	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)$ LOW / $1.737 \cdot 10^{19} -1.23 0 /$ TROE / $0.67 10^{-30} 10^{30} 10^{30} /$ $H_2 / 1.3 / CO / 1.9 / CO_2 / 3.8 / H_2O / 10.0 / CH_4 / 2.0 /$	$4.65 \cdot 10^{12}$	0.44	0
6	$H + O_2 = O + OH$	$1.04 \cdot 10^{14}$	0	15 286
7	$H + HO_2 = O_2 + H_2$	$1.14 \cdot 10^{10}$	1.08	554
8	$H + HO_2 = OH + OH$	$7.08 \cdot 10^{13}$	0	295
9	$H + H_2O_2 = OH + H_2O$	$2.41 \cdot 10^{13}$	0	3 970
10	$H + CH_3(+M) = CH_4(+M)$ LOW / $2.48 \cdot 10^{33} -4.76 2,440 /$ TROE/ $0.783 74 2941 6964 /$ $H_2/2.0/ H_2O/6.0/ CH_4/2.0/ CO/1.5/ CO_2/2.0/$	$1.27 \cdot 10^{16}$	-0.63	383
11	$H + CH_4 = CH_3 + H_2$	$6.14 \cdot 10^5$	2.50	9 587
12	$H + CH_2O = HCO + H_2$	$5.74 \cdot 10^7$	1.90	2 740
13	$H + CH_3O = H_2 + CH_2O$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	0
14	$H + C_2H_4 = C_2H_3 + H_2$	$5.07 \cdot 10^7$	1.93	12 950
15	$H + C_2H_6 = C_2H_5 + H_2$	$1.15 \cdot 10^8$	1.90	7 530
16	$OH + H_2 = H + H_2O$	$4.38 \cdot 10^{13}$	0	6 990
17	$OH + HO_2 = O_2 + H_2O$	$2.46 \cdot 10^{13}$	0	-497
18	$OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$ DUPLICATE	$1.74 \cdot 10^{12}$	0	318
	$OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$ DUPLICATE	$7.59 \cdot 10^{13}$	0	7 269
19	$OH + CH_4 = CH_3 + H_2O$	$5.83 \cdot 10^4$	2.60	2 190
20	$OH + CO = H + CO_2$ DUPLICATE	$7.02 \cdot 10^4$	2.05	-356
	$OH + CO = H + CO_2$ DUPLICATE	$5.76 \cdot 10^{12}$	-0.66	332
21	$OH + CH_2O = HCO + H_2O$	$7.82 \cdot 10^7$	1.63	-1 055
22	$OH + CH_3O = H_2O + CH_2O$	$5.00 \cdot 10^{12}$	0	0
23	$OH + C_2H_4 = C_2H_3 + H_2O$	$2.23 \cdot 10^4$	2.75	2 216

Продолжение таблицы 1

24	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$1.48 \cdot 10^7$	1.90	950
25	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ DUPLICATE	$1.90 \cdot 10^{11}$	0	-1 409
	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ DUPLICATE	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	11 041
26	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{O}_2 + \text{CH}_4$	$1.16 \cdot 10^5$	2.23	-3 022
27	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0.27	-687
28	$\text{HO}_2 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	11.3	3.74	21 010
29	$\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{OH} + \text{CO}_2$	$1.57 \cdot 10^5$	2.18	17 940
30	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1.88 \cdot 10^4$	2.70	11 520
31	$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	34.6	3.61	16 920
32	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	$7.55 \cdot 10^{12}$	0	28 320
33	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	$2.64 \cdot 10^0$	3.28	8 105
34	$\text{CH}_3 + \text{O}_2(+\text{M}) = \text{CH}_3\text{O}_2(+\text{M})$	$7.81 \cdot 10^9$	0.90	0
	LOW / $6.85 \cdot 10^{24}$ -3.00 0 /			
	TROE/ 0.60 1000 70 1700 /			
35	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	$2.28 \cdot 10^{15}$	-0.69	175
	LOW / $8.05 \cdot 10^{31}$ -3.75 982 /			
	TROE / 0.00 570 10^{30} 10^{30} /			
	H ₂ O/5.0/ CO/2.0/ CO ₂ /3.0/			
36	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{CH}_4$	38.3	3.36	4 312
37	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$ DUPLICATE	976	2.95	15 148
	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$ DUPLICATE	$8.13 \cdot 10^{-5}$	4.42	8 836
38	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$5.55 \cdot 10^{-4}$	4.72	3 231
39	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	$2.40 \cdot 10^{13}$	0	0
40	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$	$1.20 \cdot 10^{13}$	0	0
41	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$5.7 \cdot 10^{11}$	0.66	14 870
	H ₂ /2.0/ H ₂ O/ 6.0/ CH ₄ /2.0/ CO/1.5/ CO ₂ /2.0/			
42	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	$7.58 \cdot 10^{12}$	0	410
43	$\text{CH}_3\text{O}(+\text{M}) = \text{H} + \text{CH}_2\text{O}(+\text{M})$	$6.8 \cdot 10^{13}$	0	26 170
	LOW / $1.87 \cdot 10^{25}$ -3.00 24.307 /			
	TROE / 0.9 2500 1300 10^{99} /			
	H ₂ /2.0/ H ₂ O/6.0/ CH ₄ /2.0/ CO/1.5/ CO ₂ /2.0/			
44	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$4.38 \cdot 10^{-19}$	9.50	-5 501
45	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	0

Продолжение таблицы 1

46	$C_2H_3 + O_2 = HCO + CH_2O$ DUPLICATE	$2.73 \cdot 10^{35}$	-7.32	11 820
	$C_2H_3 + O_2 = HCO + CH_2O$ DUPLICATE	$6.08 \cdot 10^{15}$	-1.31	646
47	$C_2H_5 + O_2 = HO_2 + C_2H_4$	$1.84 \cdot 10^7$	1.13	-721
48	$CH_3O_2 + CH_3O_2 = 2CH_3O + O_2$	$1.40 \cdot 10^{16}$	-1.61	1 850
49	$O_2 + CH_2O = HO_2 + HCO$	$8.07 \cdot 10^{15}$	0	53 420
50	$H_2O_2(+M) = OH + OH(+M)$ LOW / $2.49 \cdot 10^{24}$ -2.30 48749 / TROE / $0.43 \cdot 10^{-30}$ 10^{30} / $H_2/2.5/ H_2O/5.1/ CO/1.9/ CO_2/1.1/O_2/0.8/$	$2.00 \cdot 10^{12}$	0.90	48 749
51	$CH_3OH(+M) = OH + CH_3(+M)$ LOW / $1.50 \cdot 10^{43}$ -7.00 97.992 / TROE / -0.475 $3.56 \cdot 10^4$ 1116 9023 /	$2.084 \cdot 10^{18}$	-0.61	92 541

Таблица 2

Дополнительные реакции при воспламенении метановоздушной смеси с добавками

Номер	Реакция	A	b	E
52	$ClF_5 \rightarrow ClF_3 + 2F$	$1.00 \cdot 10^{16}$	0	43 260
53	$ClF_3 + M = ClF_2 + F + M$	$3.15 \cdot 10^{13}$	0	28 200
54	$ClF_2 + M = ClF + F + M$	$1.00 \cdot 10^{14}$	0	23 050
55	$F + CH_4 = CH_3 + HF$	$7.80 \cdot 10^{13}$	0	428
56	$F + CH_2O = HCO + HF$	$4 \cdot 10^{13}$	0	0
57	$F + H_2O_2 = HO_2 + HF$	$3 \cdot 10^{13}$	0	0
58	$H + ClF = HCl + F$	$2.46 \cdot 10^{13}$	0	0
59	$OF_2 + M = F + OF + M$	$1.80 \cdot 10^{15}$	0	34 890
60	$OF + CH_4 = CH_3 + HOF$	$3.00 \cdot 10^3$	2.84	10 680

Примечание. В реакции (52) формально объединены две реакции $ClF_5 = ClF_4 + F$ и $ClF_4 = ClF_3 + F$. Данные для реакции $ClF_4 = ClF_3 + F$ в литературе отсутствуют. Известно, что частица ClF_4 нестабильна. Принимая во внимание тот факт, что энергия разрыва связи в ClF_4 составляет 10 ккал/моль против 45 ккал/моль в ClF_5 [18], можно заключить, что частица ClF_4 распадается быстрее, чем ClF_5 . В силу этого в качестве константы скорости реакции (52) взята константа скорости реакции $ClF_5 \rightarrow ClF_4 + F$.

реакций, E — кал/моль. Константы равновесия реакций, необходимые для определения констант скорости обратных реакций, приведенных в табл. 2, вычисляли, используя термодинамические данные из [18] для ClF_2 и из [19] для других частиц.

В расчетах соотношение исходных концентраций реагентов брали в соответствии со стехиометрическим уравнением, отвечающим их

полному превращению в конечные продукты, $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$. С учетом того, что содержание кислорода в чистом воздухе составляет 20.93 %, а остальное — азот, получаем, что отношение концентраций азота и кислорода равно 3.78. Если в смеси находится добавка в количестве αp_{CH_4} , где α — доля добавки по отношению к метану, p_{CH_4} — начальное давление метана, то $p_{CH_4} = p/(10.56 + \alpha)$, $p_{O_2} = 2p_{CH_4}$,

где p — начальное давление смеси. Доля добавки в смеси составляет $\alpha/(10.56 + \alpha)$.

Проведенное исследование сосредоточено на воспламенении «заранее» подготовленных однородных смесей метан + воздух + добавка, поскольку это позволяет исключить влияние дополнительных факторов, связанных с неравномерностью параметров потока. Все последующие расчеты проводились для гомогенной смеси метан + воздух + добавка в адиабатическом реакторе при указанном соотношении начальных концентраций реагентов.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Предварительно кинетическая модель тестировалась на экспериментальных данных по времени задержки воспламенения (периодам индукции) чистых метановоздушных смесей.

В качестве периода индукции τ в расчетах принимали время превращения метана на 40 %. Во всех случаях оно отличается от времени полного сгорания метана не более чем на 10 %, что не превышает погрешности тестируемых экспериментальных данных (10 ÷ 15 %).

На рис. 1, 2 представлена температурная зависимость измеренных (точки) в работах [20, 21] и рассчитанных нами (линии) задержек воспламенения метановоздушных смесей различного состава при разных давлениях. На рис. 1 наблюдается удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных (отклонение расчета от эксперимента не превышает 25 %). Ряд экспериментов был проведен при

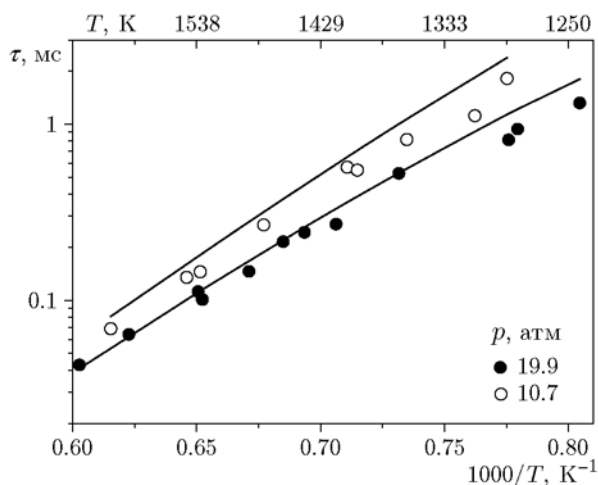


Рис. 1. Измеренные (точки) [20] и рассчитанные (линии) задержки воспламенения смеси 5 % CH_4 + 20 % O_2 + 75 % N_2

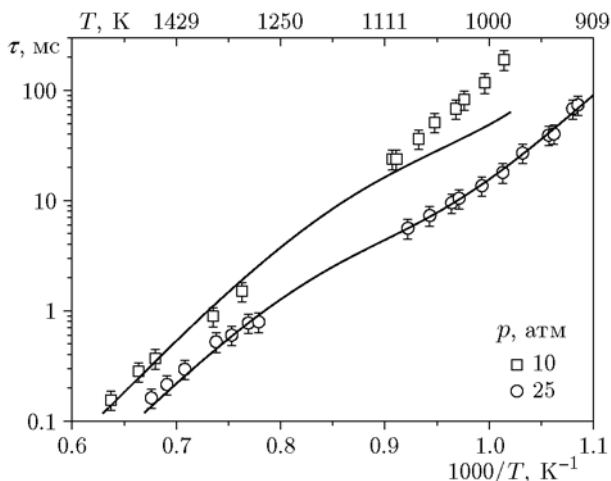


Рис. 2. Измеренные (точки) [21] и рассчитанные (линии) задержки воспламенения смеси 9.5 % CH_4 + 19 % O_2 + 71.5 % N_2

высокой начальной температуре смеси, в силу чего температура в конце периода индукции достигала значения ≥ 1800 К. Согласие расчета и эксперимента свидетельствует о том, что используемая схема адекватна при описании высокотемпературного окисления метана. На рис. 2 хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных задержек воспламенения для смесей с давлением 25 атм наблюдается во всем исследованном температурном интервале. Для смесей с давлением 10 атм при длинных задержках воспламенения ($\tau > 20$ мс) существует расхождение расчета и эксперимента. Расхождение объясняется тем, что при длительном времени задержки могут играть роль процессы, не учитываемые в используемой схеме окисления метана. С этой оговоркой можно утверждать, что схема достаточно хорошо описывает задержки воспламенения длительностью $\tau < 20$ мс.

При использовании добавок воспламенение, как показывают расчеты, развивается в несколько стадий. Например, при добавлении ClF_5 на первой стадии будет разлагаться ClF_5 , определяя кинетику горения, на второй — ClF_3 и т. д. В силу стадийности задержка воспламенения становится неопределенной величиной. В этом случае удобнее оперировать временем сгорания метана или временем тепловыделения в реакции горения. В качестве времени сгорания метана принимали время его превращения на 90 % (τ_{90}). Время полного сгорания и тепловыделения отличается от этого времени менее

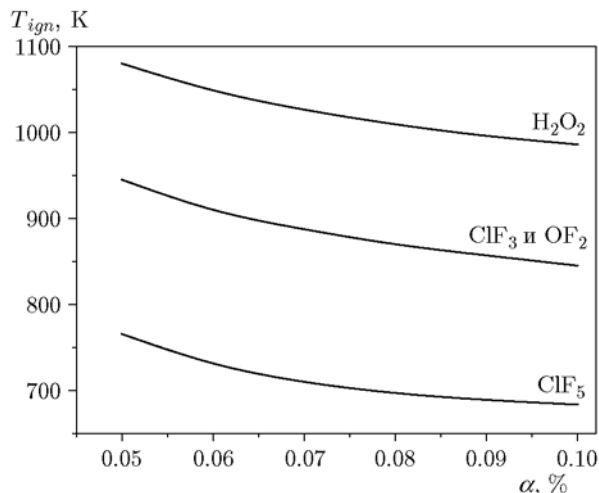


Рис. 3. Зависимость температуры воспламенения метановоздушной смеси от величины добавки в нее соединений ClF_5 , ClF_3 и OF_2 , H_2O_2 (начальное давление смеси $p = 15$ атм)

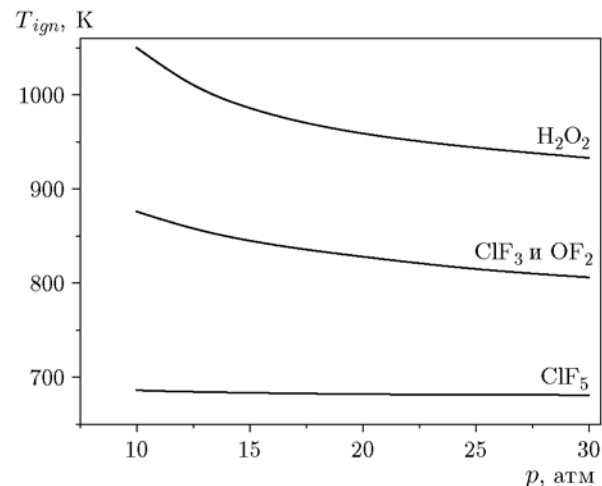


Рис. 4. Зависимость температуры воспламенения метановоздушной смеси от ее начального давления при добавлении ClF_5 , ClF_3 и OF_2 , H_2O_2 ($\alpha = 10\%$) в смесь

чем на несколько процентов.

На рис. 3 приведены температуры воспламенения T_{ign} метановоздушной смеси (T_{ign} — минимальная начальная температура смеси, необходимая для ее воспламенения, при которой $\tau_{90} = 1$ мс) в зависимости от величины добавки α при давлении смеси 15 атм (кривые в случае добавок OF_2 и ClF_3 практически совпадают). Это типичное значение давления на входе в камеру сгорания двигателя при скорости набегающего потока в диапазоне $M = 3.5 \div 4$ и высоте полета летательного аппарата $10 \div 15$ км. Видно, что с уменьшением величины α температура воспламенения растет. Это происходит в результате снижения интенсификации цепного процесса вследствие уменьшения концентрации активных частиц, получаемых при термической диссоциации молекул добавки.

На рис. 4 приведена зависимость температуры воспламенения метановоздушной смеси от начального давления смеси при фиксированной величине добавки $\alpha = 10\%$ (кривые в случае добавок OF_2 и ClF_3 практически совпадают). Видно, что температура воспламенения увеличивается с уменьшением начального давления смеси. И в этом случае причина ее повышения — уменьшение концентрации активных частиц, образующихся за счет диссоциации молекул добавки.

Из рис. 3, 4 видно, что наиболее эффективной из рассматриваемых добавок является

пентафторид хлора, наименее — перекись водорода. Согласно расчетам при $\alpha = 10\%$ и $p = 15$ атм температура воспламенения смеси составляет 685, 850, 846, 986 К при добавлении ClF_5 , ClF_3 , OF_2 , H_2O_2 соответственно. Для сравнения, температура воспламенения метановоздушной смеси, рассчитанная при $p = 15$ атм и $\alpha = 0$ составляет 1334 К, т. е. заметно выше.

На рис. 5–8 приведены зависимости разогрева смеси $\Delta T = T - T_{ign}$, концентраций метана, промежуточных продуктов и активных частиц от времени для смесей с добавками ClF_5

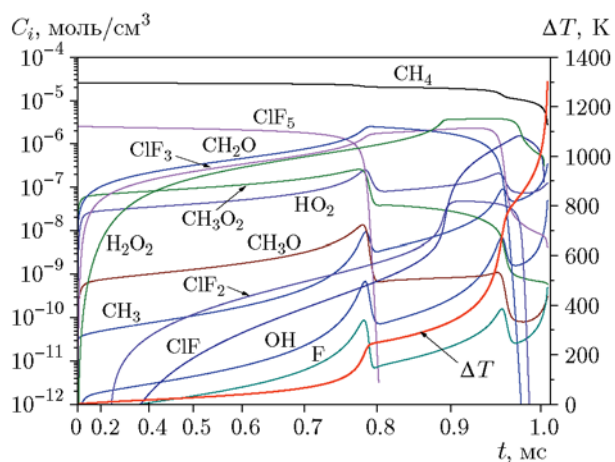


Рис. 5. Зависимость концентраций частиц и разогрева от времени для смеси с добавкой ClF_5 ($T_{ign} = 685$ К, $p = 15$ атм, $\alpha = 10\%$)

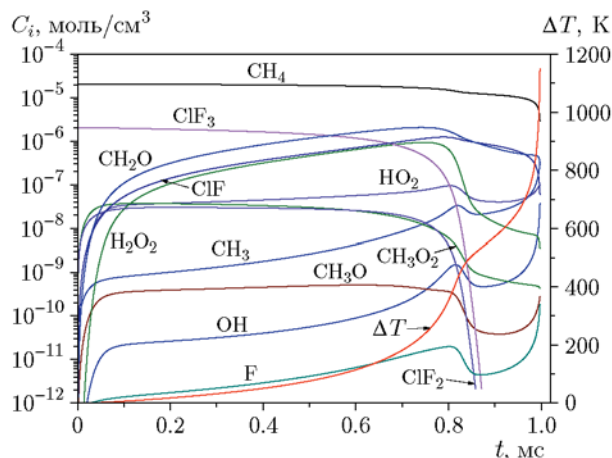


Рис. 6. Зависимость концентраций частиц и разогрева от времени для смеси с добавкой ClF_3 ($T_{ign} = 850 \text{ K}$, $p = 15 \text{ атм}$, $\alpha = 10 \%$)

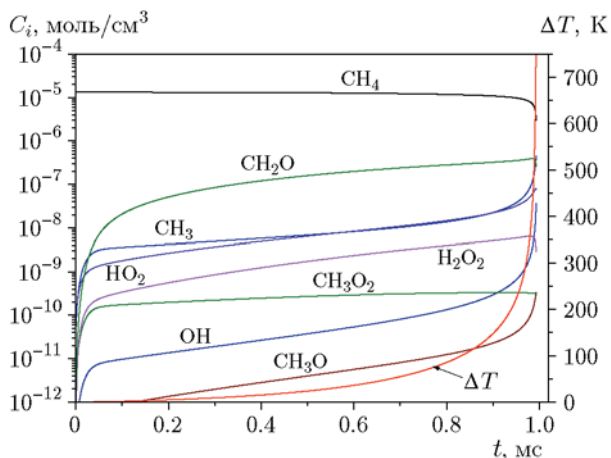


Рис. 8. Зависимость концентраций частиц и разогрева от времени для смеси без добавки ($T_{ign} = 1334 \text{ K}$, $p = 15 \text{ атм}$)

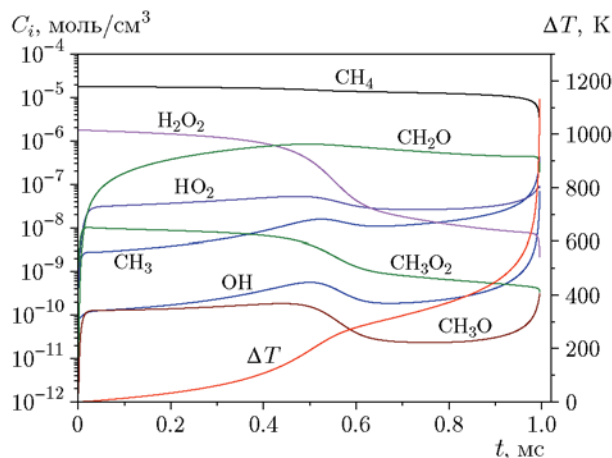


Рис. 7. Зависимость концентраций частиц и разогрева от времени для смеси с добавкой H_2O_2 ($T_{ign} = 986 \text{ K}$, $p = 15 \text{ атм}$, $\alpha = 10 \%$)

(рис. 5), ClF_3 (рис. 6), H_2O_2 (рис. 7) и для метановоздушной смеси без добавок (рис. 8). Давление смеси составляет $p = 15 \text{ атм}$, $\alpha = 10 \%$, начальная температура смеси соответствует температуре ее воспламенения.

В смесях с добавками наблюдаются высокие концентрации радикалов CH_3O_2 , CH_3O , HO_2 (см. рис. 5–7). Также для этих смесей характерны высокие концентрации образующейся перекиси водорода H_2O_2 . Зависимости концентраций активных частиц от времени для смесей с добавками ClF_5 , ClF_3 имеют хорошо выраженные максимумы, а разогрев — изломы. Многостадийный характер воспламенения наиболее отчетливо проявляется в случае добавки ClF_5 (см. рис. 5). Распад молекулы ClF_5

осуществляется через последовательность шагов $\text{ClF}_5 \rightarrow \text{ClF}_3 \rightarrow \text{ClF}_2 \rightarrow \text{ClF}$. Молекулы ClF_5 , ClF_3 , ClF_2 , ClF имеют различные скорости диссоциации, что делает динамику воспламенения смеси весьма сложной.

Для выявления особенностей динамики воспламенения смеси с добавкой ClF_5 был проведен анализ скоростей реакций. На рис. 9 представлены скорости R реакций (52), (55) и т. д. Видно, что зависимость температуры от времени имеет два излома, что отвечает наличию трех стадий в процессе воспламенения. На первой стадии образуются атомы F в реакции (52), которые, в свою очередь, дают радикалы CH_3 в реакции (55). Как видно, ско-

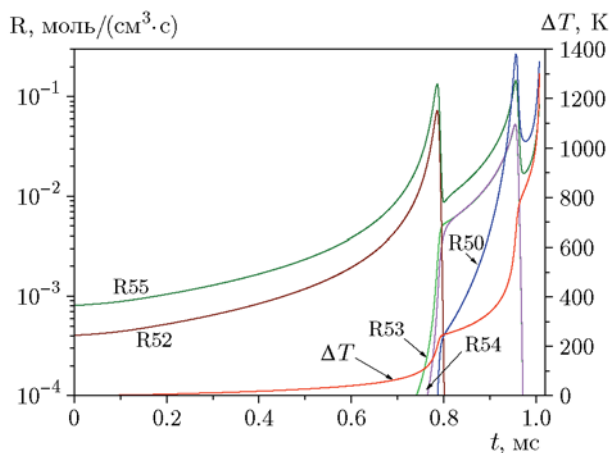
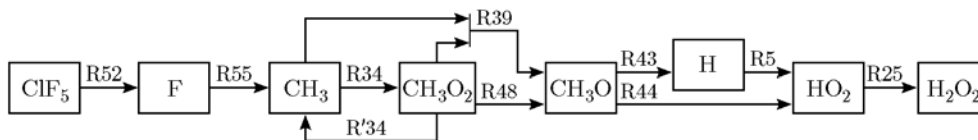


Рис. 9. Скорости реакций зарождения атомов и радикалов и разогрев для смеси с добавкой ClF_5 ($T_{ign} = 685 \text{ K}$, $p = 15 \text{ атм}$, $\alpha = 10 \%$)

Рис. 10. Основные реакции на начальной стадии окисления метана для смеси с добавкой ClF_5

рость реакции (55) в два раза больше скорости реакции (52), что соответствует поддержанию квазистационарной концентрации атомов F, определяемой соотношением $R55 = 2R52$, т. е. $k_{55}(\text{F})(\text{CH}_4) = 2k_{52}(\text{ClF}_5)$. Скорости реакций (52), (55) возрастают во времени, что приводит к росту концентраций активных частиц и температуры (до 936 K в конце первой стадии на рис. 5, 9). В конце первой стадии происходит практически полное превращение ClF_5 в ClF_3 , скорость образования атомов F падает, уменьшаются концентрации активных частиц и скорость роста температуры. На второй стадии атомы F образуются в реакциях (53), (54), скорости которых, за исключением начального участка, одинаковы, что означает наличие квазистационарной концентрации молекул ClF_2 , устанавливаемой соотношением $R53 = R54$. Рост скорости реакции (55), связанный с ростом скоростей реакций (53), (54), приводит к дальнейшему росту концентраций активных частиц и температуры (до 1503 K в конце второй стадии на рис. 5, 9). В конце второй стадии уменьшается скорость образования атомов F вследствие быстрого падения концентрации молекул ClF_3 с повышением температуры, в результате чего снижаются концентрации активных частиц и рост температуры. На третьей стадии активные частицы образуются главным образом при разложении молекул H_2O_2 , накопившихся на первой и второй стадиях, в реакции $\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M}) = \text{OH} + \text{OH}(+\text{M})$ (50).

Аналогично, резкое падение концентрации ClF_3 с ростом температуры объясняет излом в зависимости температуры от времени в системе с добавкой ClF_3 (см. рис. 6).

Рассмотрим отличия в динамике воспламенения смесей с разными добавками, обусловленные различными начальными температурами. Исследуем более детально смесь с добавкой ClF_5 (см. рис. 5) с наиболее низкой температурой воспламенения (685 K).

На рис. 10 представлены наиболее важные промежуточные частицы и последовательность реакций окисления метана на начальной стадии при низких температурах. Зарожденные в

реакции (52) атомы фтора, взаимодействуя с метаном в реакции (55), дают метильные радикалы CH_3 . Они, в свою очередь, вступают в быструю реакцию с молекулами кислорода, образуя метилпероксидные радикалы CH_3O_2 : $\text{CH}_3 + \text{O}_2(+\text{M}) = \text{CH}_3\text{O}_2(+\text{M})$ (34). Реакция (34) приводит к снижению концентрации радикалов CH_3 и, соответственно, к уменьшению скорости основного процесса гибели активных центров в реакции (35). При пониженных температурах равновесие в реакции (34) смещено в сторону образования радикалов CH_3O_2 . С повышением температуры растет скорость обратной реакции, равновесие смещается в сторону разложения CH_3O_2 , поэтому в смесях с ClF_3 , H_2O_2 и без добавок в силу роста начальных температур (850, 986, 1334 K, рис. 6–8) последовательно уменьшается концентрация CH_3O_2 .

Образующиеся метилпероксидные радикалы вступают в реакцию с метильным радикалом $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ (39) и в реакцию друг с другом $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$ (48) с образованием радикалов CH_3O . Дальнейшее развитие цепей связано с реакциями этих более активных радикалов $\text{CH}_3\text{O} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$ (43) и $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$ (44).

Атомы H из (43) вступают в реакцию (5), дающую в результате радикалы HO_2 . В реакции рекомбинации радикалов HO_2 (25) происходит накопление молекул перекиси водорода H_2O_2 .

Квазистационарные концентрации активных частиц для упрощенной схемы, приведенной на рис. 10, поддерживаются при соблюдении условий, налагаемых на скорости реакций: $R55 = 2R52$ (для F), $R55 + R'34 = R34 + R39$ (для CH_3), $R34 = R39 + R'34 + 2R48$ (для CH_3O_2), $2R39 + 2R48 = R43 + R44$ (для CH_3O), $R43 = R5$ (для H), $R43 + R44 = 2R25$ (для HO_2). Здесь R' — скорость обратной реакции.

На рис. 11 представлены рассчитанные скорости реакций. Как видно из рис. 5, концентрации частиц F, CH_3 , CH_3O_2 , CH_3O , H, HO_2 находятся вблизи квазистационарных

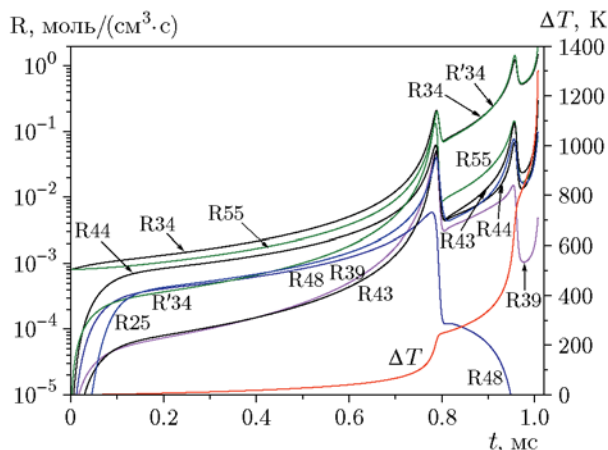


Рис. 11. Скорости основных реакций и разогрев для смеси с добавкой ClF_5 ($T_{\text{ign}} = 685 \text{ K}$, $p = 15 \text{ атм}$, $\alpha = 10 \%$)

значений, по крайней мере в диапазоне $t = 0.1 \div 0.75 \text{ мс}$. Анализ скоростей реакций, представленных на рис. 11, для этого диапазона показал хорошее выполнение приведенных условий. Следовательно, схема на рис. 10 достаточна для описания начальной стадии окисления метана при низких начальных температурах.

Рассмотренная начальная стадия занимает значительную часть (около 75 %) времени полного окисления метана. К концу этой стадии температура возрастает до 936 K в результате тепловыделения в реакции (55). Как видно из рис. 11, скорости прямой и обратной реакций (34) сравниваются ($R_{34} = R'_{34}$), отношение концентраций CH_3O_2 и CH_3 определяется константой равновесия и быстро падает с температурой. На второй стадии с повышением температуры происходит разложение молекул CH_3O_2 , возрастает роль реакций с участием O, OH, H, HCO, увеличивающих тепловыделение в системе. На третьей стадии быстрое окисление метана идет за счет повышения температуры в течение двух предыдущих стадий, а также за счет диссоциации в реакции (50) перекиси H_2O_2 , накопившейся в двух первых стадиях.

В смесях с ClF_3 , H_2O_2 и без добавок температура воспламенения выше. Это приводит к сдвигу равновесия в реакции (34) в сторону разложения радикалов CH_3O_2 ; соответственно, концентрация радикалов CH_3O_2 , CH_3O уменьшается, а концентрация частиц CH_3 , OH, H, O увеличивается (ср. рис. 5 и рис. 6–8) и возрастает роль реакций с их участием.

В итоге можно заключить, что в системах с легко разлагающимися добавками образующиеся из добавок атомы и радикалы вступают в реакции с основными реагентами, повышая температуру смеси. Далее протекает высокотемпературное окисление метана. В зависимости от эффективности добавки происходит большее или меньшее снижение температуры воспламенения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты расчетов температуры воспламенения метановоздушных смесей с добавками ClF_5 , ClF_3 , OF_2 , H_2O_2 . Показано, что кинетика воспламенения рассматриваемых смесей определяется высокими концентрациями активных частиц, образующихся в результате разложения вводимых добавок. В кинетике важную роль играют радикалы CH_3O_2 , CH_3O , HO_2 и молекулы перекиси водорода H_2O_2 . Расчеты показали, что введение добавок позволяет значительно снизить температуру воспламенения метановоздушной смеси. Наиболее эффективно снижает температуру пентафторид хлора — до $\approx 680 \text{ K}$ при содержании добавки в смеси $\approx 1 \%$. Полученные данные позволяют предсказать воспламенение метановоздушных смесей с добавками ClF_5 , ClF_3 , OF_2 при низких температурах торможения на входе в камеру сгорания, соответствующих (по оценкам) скорости летательного аппарата $M = 3.5 \div 4$ на высоте $10 \div 15 \text{ км}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старик А. М., Луховицкий Б. И., Титова Н. С. Об иницировании горения смеси $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ в сверхзвуковом потоке при возбуждении молекул O_2 электрическим разрядом // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 3–16.
2. Старик А. М., Луховицкий Б. И., Титова Н. С. О механизмах иницирования горения в смесях $\text{CH}_4(\text{C}_2\text{H}_2)/\text{воздух}/\text{O}_3$ при возбуждении молекул O_3 лазерным излучением // Кинетика и катализ. — 2007. — Т. 48, № 3. — С. 368–387.
3. Ванькова О. С., Гольдфельд М. А., Федорова Н. Н. Управление процессами воспламенения и стабилизации горения в сверхзвуковой камере сгорания // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Сер.: Физика. — 2016. — Т. 11, № 2. — С. 46–53.
4. Golovitchev V. I., Piliaf M. L., Brunei C. Autoignition of methane mixtures: the effect of hydrogen peroxide // J. Propul. Power. — 1996. — V. 12, N 4. — P. 699–707.

5. **Химмотология** ракетных и реактивных топлив / под ред. А. А. Браткова. — М.: Химия, 1987.
6. **Frenklach M., Wang H., Yu C.-L., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Davidson D. F., Chang E. J., Smith G. P., Golden D. M., Gardiner W. C., Lissianski V.** — <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/new21/version12/text12.html>.
7. **Bowman C. T., Hanson R. K., Davidson D. F., Gardiner W. C., Jr, Lissianski V., Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Goldenberg M.** — <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/new21/version21/text21.html>.
8. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C., Jr, Lissianski V., Qin Zh.** — <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>.
9. **Petersen E. L., Davidson D. F., Hanson R. K.** Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH_4/O_2 mixtures at high pressures and intermediate temperatures // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 117, N 1–2. — P. 272–290.
10. **Metcalfe W. K., Burke S. M., Ahmed S. S., Curran H. J.** A hierarchical and comparative kinetic modeling study of C_1 – C_2 hydrocarbon and oxygenated fuels // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2013. — V. 45. — P. 638–675.
11. <http://c3.nuigalway.ie>.
12. **Petersen E. L., Hanson R. K.** Reduced kinetics mechanisms for ram accelerator combustion // *J. Propul. Power.* — 1999. — V. 15, N 4. — P. 591–600.
13. **Zhukov V. P., Kong A. F.** A compact reaction mechanism of methane oxidation at high pressures // *Prog. React. Kinet. Mech.* — 2018. — V. 43, N 1. — P. 62–78.
14. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. — Sandia National Laboratories, Livermore, CA. Report No. SAND89-8009, 1989.
15. **Tsang W., Hampson R. F.** Chemical kinetics data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 1986. — V. 15, N 3. — P. 1087–1279.
16. **Gilbert R. J., Luther K., Troe J.** Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II. Weak collision rate constants // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* — 1983. — V. 87. — P. 169–177.
17. **NIST Chemical Kinetics Database.** Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data Version 2015.09. — <https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>.
18. **Sanchez H. R.** Revisiting the thermochemistry of chlorine fluorides // *J. Comput. Chem.* — 2017. — V. 38, N 22. — P. 1930–1940.
19. **NIST Chemistry WebBook, SRD 69.** — <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
20. **Petersen E. L., Hall J. M., Smith S. D., de Vries J., Amadio A. R., Crofton M. W.** Ignition of lean methane-based fuel blends at gas turbine pressures // *J. Eng. Gas Turbines Power.* — 2007. — V. 129, N 4. — P. 937–944.
21. **Burke U., Somers K. P., O'Toole P., Zinner C. M., Marquet N., Bourque G., Petersen E. L., Metcalfe W. K., Serinyel Z., Curran H. J.** An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures // *Combust. Flame.* — 2015. — V. 162, N 2. — P. 315–330.

Поступила в редакцию 19.03.2020.

После доработки 13.08.2020.

Принята к публикации 24.08.2020.