

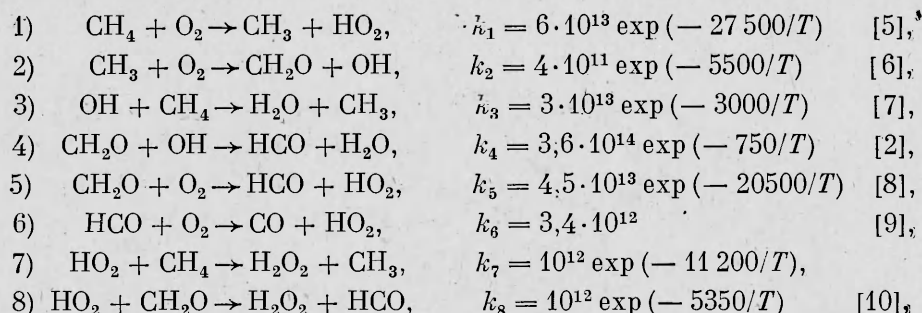
## О ВЛИЯНИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОМОТОРОВ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАДЕРЖКУ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАНОВЫХ СМЕСЕЙ

В. Г. Слуцкий  
(Москва)

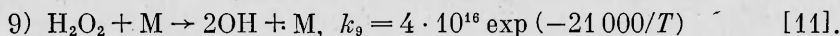
Задержка воспламенения топливно-воздушной смеси — один из основных параметров, определяющих возможность использования топлива в конкретном типе энергетических устройств. Экспериментально установлено [1], что существенное (на порядок и более) сокращение задержки воспламенения метановых смесей при относительно низких температурах ( $T \lesssim 1000$  К) может достигаться при введении в горючую смесь небольших ( $\sim 1\%$  от топлива) количеств азотсодержащих промоторов R —  $\text{NO}_2$  (—NO). Имеющиеся кинетические схемы окисления метана, например [2, 3], в принципе позволяют проводить численный расчет задержки воспламенения в присутствии промоторов. Однако для практических целей предпочтительно иметь аналитические зависимости. Приводимые же аналитические решения относятся либо к модельным системам [1, 4], либо к системам с начальной температурой [3]  $T \gtrsim 1000$  К.

Цель данной работы заключается в разработке аналитического метода расчета адиабатической задержки воспламенения метановых смесей в присутствии азотсодержащих промоторов в диапазоне температур  $800 \lesssim T \lesssim 1100$  К, характерном для двигателей внутреннего сгорания.

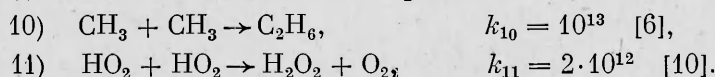
Для оценки влияния промоторов на задержку воспламенения  $\tau$  в первом разделе работы проведен аналитический расчет  $\tau$  без добавки промоторов. В основу кинетической схемы начальной стадии окисления метана положена схема [5]:



дополненная реакцией разложения перекиси водорода



Предполагается объемная гибель радикалов



Здесь  $k_n$  — константа скорости,  $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ ;  $M$  — молекула. Ввиду отсутствия в литературе экспериментальных данных, величина  $k_7$  получена оценочно; энергия активации определена по правилу Поляни — Семёнова [5], а предэкспонент принят равным предэкспоненту  $k_8$  [12].

Для рассматриваемой схемы уравнения концентраций компонентов имеют вид

$$\frac{d(\text{CH}_3)}{dt} = n_1 - k_2(\text{CH}_3)(\text{O}_2) + k_3(\text{OH})(\text{CH}_4) + k_7(\text{HO}_2)(\text{CH}_4) - 2k_{10}(\text{CH}_3)^2, \quad (1)$$

$$\frac{d(\text{OH})}{dt} = k_2(\text{CH}_3)(\text{O}_2) - k_3(\text{OH})(\text{CH}_4) - k_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) + 2k_9(\text{M})(\text{H}_2\text{O}_2), \quad (2)$$

$$\frac{d(\text{HCO})}{dt} = k_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) + k_5(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) - k_6(\text{HCO})(\text{O}_2) + k_8(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}), \quad (3)$$

$$\frac{d(\text{HO}_2)}{dt} = n_1 + k_5(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) + k_6(\text{HCO})(\text{O}_2) - k_7(\text{HO}_2)(\text{CH}_4) - k_8(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) - 2k_{11}(\text{HO}_2)^2, \quad (4)$$

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = k_7(\text{HO}_2)(\text{CH}_4) + k_8(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) + k_{11}(\text{HO}_2)^2 - k_9(\text{M})(\text{H}_2\text{O}_2), \quad (5)$$

$$\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = k_2(\text{CH}_3)(\text{O}_2) - k_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) - k_5(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) - k_8(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}), \quad (6)$$

$$-\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} = n_1 + k_3(\text{OH})(\text{CH}_4) + k_7(\text{HO}_2)(\text{CH}_4). \quad (7)$$

Здесь  $n_1 = k_1(\text{CH}_4)(\text{O}_2)$  — скорость зарождения радикалов. Решение (1)–(7) получим в предположении квазистационарности концентраций радикалов [5] и  $\text{H}_2\text{O}_2$

$$\frac{d(\text{R})}{dt} - \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = 0 \quad (8)$$

(справедливость последнего предположения проверяется ниже), пренебрегая при этом изменением  $(\text{CH}_4)$  и  $(\text{O}_2)$  в правой части (1)–(7). В этих предположениях концентрации радикалов и  $\text{H}_2\text{O}_2$  могут быть выражены через концентрацию формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$ , что позволяет, решив (6), определить на основании (7) зависимость выгорания метана во времени. Однако получающиеся при этом громоздкие соотношения затрудняют расчет. С целью его упрощения предположим, что при не слишком малой концентрации формальдегида концентрация  $\text{HO}_2$  значительно превышает концентрации остальных радикалов, в частности  $\text{CH}_3$

$$(\text{HO}_2) \gg (\text{CH}_3), \quad k_{11}(\text{HO}_2)^2 \gg k_{10}(\text{CH}_3)^2. \quad (9)$$

При этом, подставив в сумму уравнений (1)–(4)

$$n_1 + k_5(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2)_0 + k_9(\text{M})(\text{H}_2\text{O}_2) = k_{10}(\text{CH}_3)^2 + k_{11}(\text{HO}_2)^2 \quad (10)$$

выражение для  $(\text{H}_2\text{O}_2)$  из (5), можно записать

$$n_1 + k_5(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2)_0 + k_7(\text{HO}_2)(\text{CH}_4)_0 + k_8(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) = k_{10}(\text{CH}_3)^2, \quad (11)$$

где  $(\text{O}_2)_0$ ,  $(\text{CH}_4)_0$  — начальные концентрации реагентов, и из (9) и (11) получить следующую оценку:

$$k_{11}(\text{HO}_2)^2 \gg n_1, \quad k_5(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2)_0, \quad k_7(\text{HO}_2)(\text{CH}_4)_0, \quad k_8(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}). \quad (12)$$

С учетом (9) и (12) из (10), (1) и (2) и (1) находим

$$k_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) = 2k_{11}(\text{HO}_2)^2, \quad (13)$$

$$k_3(\text{OH})(\text{CH}_4)_0 = k_2(\text{CH}_3)(\text{O}_2)_0. \quad (14)$$

Соответственно для (6) и (7) можно записать

$$\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = k_2(\text{CH}_3)(\text{O}_2)_0 \left(1 - \frac{(\text{CH}_2\text{O})}{(\text{CH}_2\text{O})_e}\right), \quad (\text{CH}_2\text{O})_e = k_3(\text{CH}_4)_0/k_4, \quad (15)$$

$$-\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} = k_2(\text{CH}_3)(\text{O}_2)_0. \quad (16)$$

Смысл полученных соотношений заключается в том, что окисление  $\text{CH}_4$  и  $\text{CH}_2\text{O}$  осуществляется главным образом гидроксильными радикалами  $\text{OH}$ , а скорость окисления метильных радикалов существенно превышает скорость их рекомбинации.

Для решения (15) и (16) необходимо иметь зависимость между  $(\text{CH}_3)$  и  $(\text{CH}_2\text{O})$ . В соответствии с (15) происходит накопление формальдегида до некоторой концентрации

$$(\text{CH}_2\text{O})_e = k_3(\text{CH}_4)_0/k_4, \quad (17)$$

которую будем называть равновесной. Тогда предположив, что при  $(\text{CH}_2\text{O}) \sim (\text{CH}_2\text{O})_e$  в левой части (11) справедливо

$$k_8(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) \gg n_1 + k_5(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2)_0 + k_7(\text{HO}_2)(\text{CH}_4)_0, \quad (18)$$

можно записать

$$k_{10}(\text{CH}_3)^2 = k_8(\text{CH}_2\text{O})(\text{HO}_2), \quad (19)$$

а исключая  $(\text{OH})$  из (13), (14), получить второе уравнение, связывающее  $(\text{CH}_3)$  и  $(\text{HO}_2)$

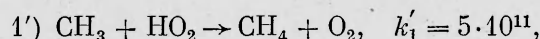
$$k_{11}(\text{HO}_2)^2 = \frac{k_2 k_4}{2k_3} \left( \frac{\text{O}_2}{\text{CH}_4}_0 \right) (\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_3). \quad (20)$$

Решая (19), (20), получаем

$$(\text{CH}_3) = (\text{CH}_2\text{O}) \left( \frac{k_2 k_4 k_8^2}{2k_3 k_{10}^2 k_{11}} \right)^{1/3} \left( \frac{\text{O}_2}{\text{CH}_4}_0 \right)^{1/3}, \quad (\text{CH}_2\text{O}) \sim (\text{CH}_2\text{O})_e, \quad (21)$$

$$\frac{(\text{HO}_2)}{(\text{CH}_3)} = \left( \frac{k_2 k_4 k_{10}}{2k_3 k_8 k_{11}} \right)^{1/3} \left( \frac{\text{O}_2}{\text{CH}_4}_0 \right)^{1/3} \simeq 5. \quad (22)$$

Соотношения (21), (22) подтверждают корректность предположений (9) и (18). Так, при  $T = 1000$  К справедливо  $k_8(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O})_e/n_1$ ,  $k_5(\text{CH}_2\text{O})_e(\text{O}_2)_0$ ,  $k_7(\text{HO}_2)(\text{CH}_4)_0 \simeq 40, 5, 3$  соответственно. Оценка (22) объясняет и отсутствие в схеме 1)–11) взаимной рекомбинации  $\text{CH}_3$  и  $\text{HO}_2$



так как учет 1') приводит лишь к появлению в правой части (11) дополнительного слагаемого  $k'_1(\text{CH}_3)(\text{HO}_2)$ , которое в  $\simeq 4$  раза меньше  $k_{10}(\text{CH}_3)^2$ . Реакция 1') является обратной реакции зарождения 1) и значение  $k'_1$  определено из  $k_1$  и константы равновесия [13].

Соотношение (21) имеет место при  $(\text{CH}_2\text{O})$ , не слишком малых по отношению к  $(\text{CH}_2\text{O})_e$ . При  $(\text{CH}_2\text{O}) \simeq 0$  концентрация  $\text{CH}_3$  и  $\text{HO}_2$  определяется реакцией зарождения 1). В этом случае  $(\text{CH}_3) \sim (\text{HO}_2)$  и из (10), полагая  $(\text{CH}_2\text{O}) = (\text{H}_2\text{O}_2) = 0$ , получаем

$$(\text{CH}_3) \simeq (n_1/k_{10})^{1/2}, \quad (\text{CH}_2\text{O}) \simeq 0. \quad (23)$$

При этом, не внося существенной погрешности, можно принять

$$(\text{CH}_3) = \left( \frac{n_1}{k_{10}} \right)^{1/2} + (\text{CH}_2\text{O}) \left( \frac{k_2 k_4 k_8^2}{2k_3 k_{10}^2 k_{11}} \right)^{1/3} \left( \frac{\text{O}_2}{\text{CH}_4}_0 \right)^{1/3}, \quad 0 \leq (\text{CH}_2\text{O}) \leq (\text{CH}_2\text{O})_e. \quad (24)$$

Выражение (24) позволяет записать (15) и (16) в виде

$$\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = [a + b(\text{CH}_2\text{O})] [1 - (\text{CH}_2\text{O})/(\text{CH}_2\text{O})_e], \quad (25)$$

$$- \frac{d(\text{CH}_4)}{dt} = w = a + b(\text{CH}_2\text{O}), \quad (26)$$

где

$$a = k(\text{O}_2)_0 \left( \frac{n_1}{k_{10}} \right)^{1/2}; \quad b = \left( \frac{k_2^4 k_4 k_8^2}{2k_3 k_{10}^2 k_{11}} \right)^{1/3} \frac{(\text{O}_2)_0^{4/3}}{(\text{CH}_4)_0^{1/3}}; \quad (27)$$

$w$  — скорость реакции.

Полученные соотношения позволяют проводить расчет выгорания метана в изотермических условиях. Однако для воспламенения характерно повышение температуры, что требует добавить к системе (25), (26) уравнение теплового баланса, которое для адиабатических условий имеет вид

$$\frac{cd\Delta T}{dt} = Qw, \quad \Delta T = T - T_0, \quad (28)$$

где  $c$  — теплоемкость единицы объема;  $Q$  — тепловой эффект реакции. С другой стороны, резкое увеличение скорости реакции при повышении температуры определяет и критерий воспламенения в адиабатических условиях

$$w_{ад}/w_{и} \gg 1, \quad (29)$$

где  $w_{ад}$  и  $w_{и}$  — скорость реакции в адиабатических и изотермических режимах.

Проанализируем развитие изотермической реакции (25), (26). На ранней стадии развития  $(\text{CH}_2\text{O}) \ll (\text{CH}_2\text{O})_e$  скорости накопления формальдегида и исчезновения метана совпадают. Это означает, что при  $(\text{CH}_2\text{O}) \ll \ll (\text{CH}_2\text{O})_e$  окисление метана происходит лишь до формальдегида (и воды). На этом этапе накопление  $(\text{CH}_2\text{O})$  происходит по закону цепного взрыва [5]

$$\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = a + b(\text{CH}_2\text{O}). \quad (30)$$

Продолжительность цепного взрыва  $\tau_c$  нетрудно оценить, полагая, что накопление  $\text{CH}_2\text{O}$  по (30) происходит вплоть до  $(\text{CH}_2\text{O})_e$  (17)

$$\tau_c = \frac{1}{b} \ln \left[ 1 + \frac{b(\text{CH}_2\text{O})_e}{a} \right] = \left( \frac{2k_3k_{10}^2k_{11}}{k_4^2k_8k_8} \right)^{1/3} \frac{(\text{CH}_4)_0^{1/3}}{(\text{O}_2)_0^{4/3}} \ln \left( 1 + \frac{b(\text{CH}_2\text{O})_e}{a} \right). \quad (31)$$

Из (31) можно отметить слабое влияние скорости реакции зарождения на продолжительность цепного взрыва: в (31) величина  $a \sim n_1^{1,2}$  (27) стоит под знаком логарифма.

После завершения цепного взрыва концентрация формальдегида и соответственно  $w_{и}$  становятся постоянными; нарастающими продуктами реакций становятся  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Пренебрегая в (26)  $a$  по сравнению с  $b(\text{CH}_2\text{O})_e$  ( $b(\text{CH}_2\text{O})_e/a > 5$ ), получаем

$$w_{и} = b(\text{CH}_2\text{O})_e = \left( \frac{k_2^4k_3^2k_8^2}{2k_4^2k_{10}^2k_{11}} \right)^{1/3} (\text{O}_2)_0^{4/3} (\text{CH}_4)_0^{2/3}. \quad (32)$$

Перейдем к анализу адиабатической реакции. Отметим, что равновесная концентрация формальдегида довольно мала:  $(\text{CH}_2\text{O})_e \sim 10^{-2}(\text{CH}_4)_0$  (17), так что мало и повышение температуры на стадии цепного взрыва ( $\Delta T \sim 10$  К). Это позволяет и в адиабатических условиях рассматривать цепной взрыв как изотермический, оставляя справедливым для  $\tau_c$  соотношение (31).

После же завершения цепного взрыва скорость реакции возрастает за счет повышения температуры. Применяя разложение экспоненциального множителя по Франк-Каменецкому, из (32) получаем

$$w_{ад} = w_{и} \exp(E_h\Delta T/RT_0^2), \quad E_h/R = (4E_2 + 2E_3 + 2E_8 - 2E_4)/3R = 12400. \quad (33)$$

Вторым уравнением, связывающим скорость реакции с температурой, является уравнение теплового баланса (28), где  $Q$ , как отмечено выше, отвечает тепловому эффекту реакции  $\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $Q = 520$  кДж/моль [13]). Решая уравнения теплового взрыва (28), (33),

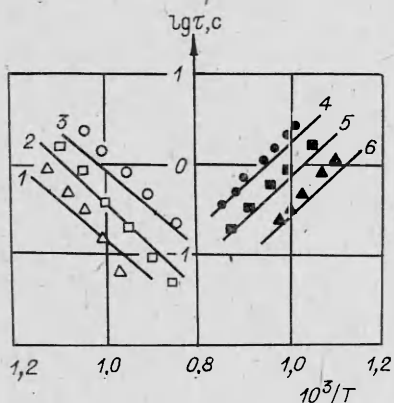


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные данные по задержкам воспламенения. 1 —  $0,06\text{CH}_4 + 0,94\text{O}_2$ ; 2 —  $0,63\text{CH}_4 + 0,37\text{O}_2$ ; 3 —  $0,10\text{CH}_4 + 0,20\text{O}_2 + \text{Ar}$ ; 4 —  $0,06\text{CH}_4 + 0,12\text{O}_2 + \text{Ar}$ ; 5 —  $0,06\text{CH}_4 + 0,24\text{O}_2 + \text{Ar}$ ; 6 —  $0,06\text{CH}_4 + 0,54\text{O}_2 + \text{Ar}$ .

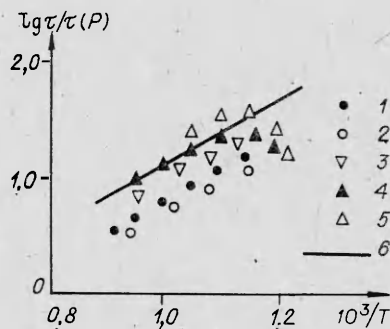


Рис. 2. Экспериментальные данные по эффективности действия промоторов (1%  $\text{CH}_4$ ) на задержку воспламенения смеси  $0,06\text{CH}_4 + 0,12\text{O}_2 + \text{Ar}$ . 1 —  $\text{NO}_2$ ; 2 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ; 3 — *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$ ; 4 —  $\text{CH}_3\text{ONO}$ ; 5 —  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$ ; 6 — расчетная зависимость.

получаем

$$w_{ад}/w_{н} = 1/[1 - (t - \tau_c)/\tau_h], \quad (34)$$

где

$$\tau_h = \frac{RT_0^2 c}{E_h Q w_{н}} = \frac{RT_0^2 c}{E_h Q (\text{O}_2)_0^{4/3} (\text{CH}_4)_0^{2/3}} \left( \frac{21.2 \cdot 10^{11}}{k_2^4 k_3^2 k_8^2} \right)^{1/3} / T_c \quad (35)$$

— время теплового взрыва (в решении учтено, что тепловой взрыв следует за цепным, продолжительность которого  $\tau_c$ ). Из (34) и (29) получаем для адиабатической задержки воспламенения

$$\tau = \tau_c + \tau_h. \quad (36)$$

Величина  $\tau$ , таким образом, есть сумма времен изотермического цепного и адиабатического теплового взрывов.

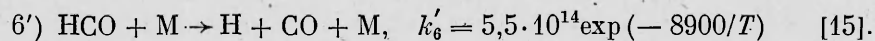
На рис. 1 приведено сравнение результатов расчета  $\tau$  (36) с экспериментальными данными [3, 14] по задержкам воспламенения в смесях метан — кислород — аргон при начальном давлении  $p_0 = 0,1$  МПа. Видно, что расчетные данные отличаются от экспериментальных не более чем в 2 раза.

Представляет интерес определить соотношение между временами цепного  $\tau_c$  (31) и теплового  $\tau_h$  (35) взрывов

$$\frac{\tau_c}{\tau_h} = \frac{E_h Q (\text{CH}_2\text{O})_e}{RT_0^2 c} \ln \left( 1 + \frac{b (\text{CH}_2\text{O})_e}{a} \right) \approx 4 \xi_{\text{CH}_4}. \quad (37)$$

Как следует из (37), для смесей с малым содержанием метана  $\xi_{\text{CH}_4} \ll 1$ , где  $\xi$  — мольная доля (например, для бедных метановоздушных смесей), задержка воспламенения определяется временем теплового взрыва  $\tau \approx \tau_h$ . Этот вывод существен для поиска промотора. Он означает, что эффективный промотор должен не столько ускорять начальную стадию процесса и, в частности, зарождение радикалов, сколько ускорять «развитую» реакцию теплового взрыва, когда в системе имеется достаточно большое количество радикалов.

Что касается температурных границ применимости полученных соотношений, то верхняя граница может определяться корректностью применения (6) для описания превращения НСО, поскольку при повышении температуры возрастает скорость конкурирующей реакции — распада НСО

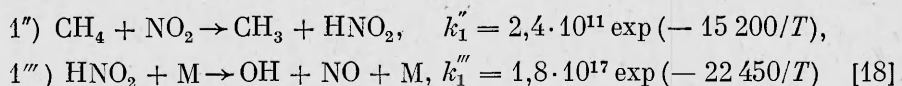


При этом для метановоздушных смесей скорость 6) превышает скорость 6') в 5 раз и более при  $T \leq 1100$  К. Нижняя температурная граница определяется корректностью применения реакции 2) для описания взаимодействия метильных радикалов с кислородом. По-видимому, 2) справедливо при  $\geq 800$  К, так как при  $T \leq 800$  К вероятно образование гидроперекисей по схеме  $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_3$  [16].

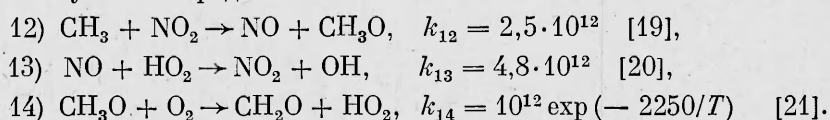
Для рассматриваемого температурного диапазона  $800 \leq T \leq 1100$  К, как нетрудно проверить, справедливо  $\tau_{\text{H}_2\text{O}_2}/\tau \ll 1$ , где  $\tau_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1/k_9(\text{M})$  — характерное время распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что подтверждает справедливость предположения (8) о квазистационарности концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Перейдем к исследованию воспламенения в присутствии азотсодержащих промоторов  $\text{R} - \text{NO}_2(-\text{NO})$ . С целью выявления основных закономерностей промотирования обратимся к экспериментальным данным [1] по эффективности действия промоторов  $\tau/\tau(P)$ , где  $\tau$  и  $\tau(P)$  — задержка воспламенения в отсутствие и наличии промотора ( $P$ ). Величина  $\tau/\tau(P)$  показывает, во сколько раз падает задержка воспламенения в присутствии промотора. На рис. 2 приведены данные [1] по эффективности действия промоторов и двуокиси азота в количестве 1% от топлива на задержку воспламенения стехиометрической смеси  $0,06\text{CH}_4 + 0,12\text{O}_2 + \text{Ar}$  при  $p_0 = 0,1$  МПа. Существенного отличия во влиянии обозначенных промоторов на величину  $\tau$  не наблюдается. Более того, действия промоторов и  $\text{NO}_2$  близки. Так, даже наиболее эффективный промотор  $\text{CH}_3\text{O}-\text{NO}_2$  не более чем в 3 раза превышает действие  $\text{NO}_2$ , уменьшающей задержку воспламенения при  $T = 800 \div 1000$  К в 25—7 раз соответственно. Это позволяет предположить, что в основе работы азотсодержащих промоторов лежит двуокись азота, образующаяся либо при непосредственном распаде промотора [17], либо в ходе последующих превращений. Относительно слабое влияние на задержку воспламенения многоатомных радикалов, получающихся при распаде промоторов, объясняется, по-видимому, их быстрой взаимной рекомбинацией.

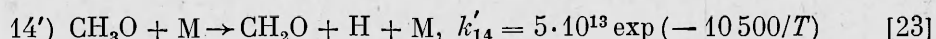
Рассмотрим влияние двуокиси азота на задержку воспламенения метановых смесей. Наличие  $\text{NO}_2$  требует дополнить кинетическую схему реакции зарождения



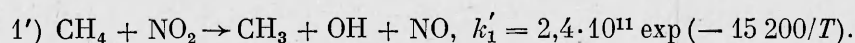
и реакциями с участием радикалов



В выражении для  $k_1''$  предэкспонент взят равным предэкспоненту константы реакции  $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{изо-C}_3\text{H}_7 + \text{HNO}_2$  [22], а энергия активации определена по правилу Поляни — Семенова [5]. Конкурирующая с 14) реакция



превалирует, как следует из сравнения  $k_{14}$  и  $k_{14}'$ , лишь при  $T \geq 1100$  К. Из сравнения  $k_1'''$  и  $k_1''$  следует, что характерное время реакции 1''') по крайней мере на 3 порядка меньше времени реакции 1''). При этом 1''') следует за 1'') практически мгновенно, так что для зарождения с участием  $\text{NO}_2$  можно записать



В соответствии с 1') и 12) наличие  $\text{NO}_2$  приводит к увеличению скоростей реакции зарождения и окисления метильных радикалов. Однако,

как показано выше, реакция зарождения слабо влияет на задержку воспламенения, поэтому наиболее существенной представляется реакция 12), приводящая к дополнительному «каналу» окисления  $\text{CH}_3$ . Образующаяся при этом окись азота  $\text{NO}$  окисляется перекисными радикалами  $\text{HO}_2$  13). В результате вновь образуется  $\text{NO}_2$  и гидроксильный радикал  $\text{OH}$ , ускоряющий окисление  $\text{CH}_4$ .

Покажем, что в процессе воспламенения концентрация  $\text{NO}_2$  меняется слабо, так что можно принять

$$(\text{NO}_2) = (\text{NO}_2)_0, \quad (38)$$

где  $(\text{NO}_2)_0$  — начальная концентрация  $\text{NO}_2$ . Действительно, сравнивая время «исчезновения»  $\text{NO}_2$  по 1')  $\tau'_{\text{NO}_2} \sim 1/k'_1(\text{CH}_4)$  с расчетной зависимостью для задержки воспламенения  $\tau$  (36), а также с экспериментальными данными (см. рис. 1), нетрудно определить, что  $\tau'_{\text{NO}_2}$  по крайней мере на порядок превышает задержку воспламенения  $\tau'_{\text{NO}_2} > 10\tau$ . Это означает, что 1') не приводит к заметному изменению  $(\text{NO}_2)$ .

Что касается реакций 12)—13), то с учетом слабого влияния 1') на концентрацию  $\text{NO}_2$ , можно записать

$$\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = -\frac{d(\text{NO})}{dt} = -k_{12}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3) + k_{13}(\text{NO})(\text{HO}_2).$$

Поскольку константы реакций 12) и 13) близки к константам гибели радикалов  $\text{CH}_3$  и  $\text{HO}_2$  10)—11), то с той же точностью, что и (8), концентрации  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$  можно считать квазистационарными  $\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = \frac{d(\text{NO})}{dt} = 0$ . При этом

$$k_{12}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3) = k_{13}(\text{NO})(\text{HO}_2), \quad (39)$$

и с учетом постоянства суммарной концентрации окислов азота  $(\text{NO}_2) + (\text{NO}) = (\text{NO}_2)_0$  на основании (39) запишем

$$(\text{NO}_2) = (\text{NO}_2)_0 / [1 + k_{12}(\text{CH}_3)/k_{13}(\text{HO}_2)] \approx (\text{NO}_2)_0. \quad (40)$$

$k_{12}/k_{13} \sim 1$  и  $(\text{CH}_3)/(\text{HO}_2) \ll 1$  и из (40) заключаем, что и в реакциях с участием радикалов существенного уменьшения концентрации  $\text{NO}_2$  (38) не происходит.

В связи с этим отметим, что наблюдаемое в экспериментах [18] при  $T > 1200$  К исчезновение  $\text{NO}_2$  связано с отсутствием при подобных температурах перекисного радикала  $\text{HO}_2$ , регенерирующего  $\text{NO}_2$  по реакции 13): при  $T \geq 1100$  К происходит «замена» реакций 6) и 14), приводящих к образованию  $\text{HO}_2$ , более быстрыми 6') и 14').

Перейдем непосредственно к расчету задержки воспламенения  $\tau(\text{NO}_2)$  смесей, промотированных двуокисью азота. С этой целью отметим, что если составить кинетические уравнения для компонентов (1)—(7) с учетом (38)—(39) и квазистационарности радикала  $\text{CH}_2\text{O}$ , то их вид будет аналогичен (1)—(7), с той лишь разницей, что вместо скорости зарождения радикалов  $n_1 = k_1(\text{CH}_4)(\text{O}_2)$  и константы  $k_2$  будут записаны их эффективные значения

$$n_1^{\text{эф}} = n_1 + k'_1(\text{CH}_4)(\text{NO}_2), \quad k_2^{\text{эф}} = k_2 + k_{12}(\text{NO}_2)/(\text{O}_2). \quad (41)$$

В этом случае остаются справедливыми все приведенные выше выкладки для изотермического развития реакции при замене  $n_1$  и  $k_2$  на  $n_1^{\text{эф}}$  и  $k_2^{\text{эф}}$ . В частности, для времени цепного взрыва получаем

$$\tau_c(\text{NO}_2) = \frac{1}{b(1+\beta)^{4/3}} \ln \left[ 1 + \frac{b(\text{CH}_2\text{O})_e(1+\beta)^{1/3}}{a(1+\alpha)^{1/2}} \right], \quad (42)$$

$$\alpha = \frac{k'_1(\text{CH}_4)(\text{NO}_2)}{n_1} \Big|_{T_0}, \quad \beta = \frac{k_{12}(\text{NO}_2)}{k_2(\text{O}_2)} \Big|_{T_0}.$$

В свою очередь, выражение для скорости адиабатической реакции

после завершения цепного взрыва приобретает вид

$$w_{ад}(\text{NO}_2) = w_{ад} [1 + \beta \exp(-E_2 \Delta T / RT_0^2)]^{4/3}, \quad (43)$$

где  $w_{ад}$  — скорость непромотированной адиабатической реакции. Решая (43) совместно с (28), получаем для времени теплового взрыва

$$\tau_h(\text{NO}_2) = \tau_h I, \quad I = \int_0^1 \frac{dx}{(1 + x^{E_2/E_h})^{4/3}}, \quad (44)$$

где  $\tau_h$  и  $E_h$  — время теплового взрыва и эффективная энергия активации для реакции в непромотированных смесях. Как и ранее, для задержки воспламенения справедливо

$$\tau(\text{NO}_2) = \tau_c(\text{NO}_2) + \tau_h(\text{NO}_2). \quad (45)$$

Интеграл в правой части (44) не берется в элементарных функциях, однако  $E_2/E_h = 0,444$ , что позволяет для расчетов брать  $E_2/E_h = 0,5$ . При этом

$$I = \frac{9}{\beta^2} \left[ \frac{1 + \beta/3}{(1 + \beta)^{1/3}} - 1 \right].$$

Полученные соотношения (42), (44), (45) позволяют, строго говоря, рассчитывать задержку воспламенения смесей, промотированных двуокисью азота. Однако, как было отмечено выше, именно  $\text{NO}_2$  является основным фактором действия промоторов  $\text{R} - \text{NO}_2(-\text{NO})$ : при распаде  $\text{R} - \text{NO}_2$  двуокись азота образуется непосредственно, а при распаде  $\text{R} - \text{NO}$  получается при быстром окислении  $\text{NO}$  перекисными радикалами (13). Это позволяет использовать указанные соотношения и для расчета задержки воспламенения смесей, промотированных  $\text{R} - \text{NO}_2(-\text{NO})$ , полагая, что в результате распада молекулы промотора образуется молекула  $\text{NO}_2$ .

Из рис. 2 следует, что расчетные значения отличаются от экспериментальных не более чем в 2 раза. Примерно с той же точностью расчетные данные описывают и действие остальных указанных на рис. 2 промоторов. Аналогичная картина наблюдается на рис. 3.

Использование (45) для расчета промотированной задержки воспламенения  $\tau(P)$  ограничено принимаемым в работе условием квазистационарности  $\text{H}_2\text{O}_2$  (8)  $\tau_{\text{H}_2\text{O}_2} / \tau(P) \ll 1$ , где  $\tau_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1/k_9(M)$ . Отсюда следует, что для метановоздушных систем при  $T = 1000$  К предложенный метод расчета  $\tau(P)$  справедлив при  $\tau/\tau(P) \ll 100$ , чему отвечает  $(P)/(\text{CH}_4) \ll 10\%$ , а при  $T = 800$  К использование (45) корректно при  $\tau/\tau(P) \ll 30$  и  $(P)/(\text{CH}_4) \ll 1,5\%$ . При подобных относительно малых промотирующих добавках справедливы и предположения (9), (18). В частности,  $k_8(\text{CH}_2\text{O})_e(\text{NO}_2)/n_1^{\text{эф}} > 15$  и больше 50 при  $T = 1000$  и 800 К соответственно.

Таким образом, основные результаты работы можно сформулировать следующим образом. Во-первых, предложен метод аналитического расчета задержки воспламенения метановых смесей в присутствии азотсодержащих промоторов  $\text{R} - \text{NO}_2(-\text{NO})$  в диапазоне температур  $800 \leq T \leq 1100$  К, характерном для двигателей внутреннего сгорания. Показано, что задержка воспламенения может быть представлена как сумма времен изотермического цепного и адиабатического теплового взрывов. Во-вторых, отмечено, что одним из основных факторов влияния азот-

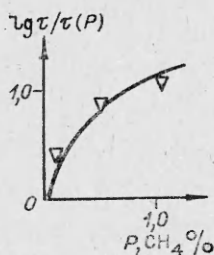


Рис. 3. Экспериментальные [24] и расчетные данные по (45) по влиянию начальной концентрации  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$  на эффективность промотирования смеси  $0,06 \text{ CH}_4 + 0,12 \text{ O}_2 + \text{Ar}$  при  $T = 1000$  К.



содержащих промоторов является действие двуокиси азота, образующейся либо при непосредственном распаде промотора, либо в ходе последующих превращений. Действие  $\text{NO}_2$  основано на ускорении окисления метильных радикалов  $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ , причем регенерация  $\text{NO}_2$  происходит в результате окисления окиси азота перекисными радикалами.

Автор благодарен Г. И. Скачкову за полезное обсуждение работы и ценные советы.

Поступила в редакцию 16/II 1984

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Борисов, Б. Е. Гельфанд, Е. В. Драгалова и др. Хим. физ., 1983, 6, 838.
2. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, М. Г. Иейгауз. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, 1, 42.
3. А. А. Борисов, Е. В. Драгалова, В. М. Заманский и др. Хим. физ., 1982, 4, 536.
4. З. И. Каганова, Б. В. Новожилов. Кинетика и катализ, 1980, 21, 6, 1373.
5. П. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
6. D. E. Jensen, C. A. Jones. Comb. Flame, 1978, 32, 1, 1.
7. J. Peeters, G. Mahnen. Fourteenth Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, Pennsylvania, 1972.
8. I. A. Vardanyan, G. A. Sachyan, A. G. Philiposyan e. a. Comb. Flame, 1974, 22, 2, 153.
9. B. Veyret, R. Lesclaux. J. Phys. Chem., 1981, 85, 13, 1918.
10. B. R. Baldwin, R. W. Walker. Seventeenth Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, Pennsylvania, 1978.
11. В. Я. Басевич, С. М. Когарко, О. Ю. Березин. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, 9, 1986.
12. S. W. Benson. Oxidation Communications, 1982, 2, 3—4, 169.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
14. P. Benedek, A. Laszlo, A. Nemeth e. a. Hungar. J. Industr. Chem., 1977, 5, 133.
15. G. F. Adams, G. D. Bent, G. D. Purvis e. a. J. Chem. Phys., 1979, 71, 9, 3697.
16. Е. М. Кегеян, И. А. Варданын, А. Б. Налбандян. Кинетика и катализ, 1977, 18, 4, 823.
17. И. С. Заслонко, Т. И. Кочергина, Ю. К. Мукосеев и др. Хим. физ., 1983, 8, 4060.
18. M. W. Slack, A. R. Grillo. Comb. Flame, 1981, 40, 2, 155.
19. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Можухин и др. Кинетика и катализ, 1972, 13, 5, 1113.
20. J. J. Marigtan, J. G. Anderson. Paper presented at 13-th Informal Conference on photochemistry. Clearwater Beach, Florida, January 1978.
21. L. Batt, G. N. Rattray. Int. J. Chem. Kin., 1979, 11, 11, 1183.
22. А. П. Баллод, Т. А. Титарчук, В. Я. Штерн. Хим. физ., 1983, 3, 383.
23. T. A. Vrabbs, R. S. Brocaw. Fifteenth Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1975.
24. В. В. Лисянский. Канд. дис. М.: ИХФ АН СССР, 1982.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛНЫ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВ

С. И. Потышняков, В. С. Бабкин, Ю. М. Лаевский, В. И. Дробышев  
(Новосибирск)

Процесс фильтрационного горения газов в инертных пористых средах рассматривался в [1—4]. Исследованы скоростные характеристики, режимы, предельные явления, роль теплофизических свойств пористой среды и горючего газа в процессе распространения волн фильтрационного горения газов. Показано, что закономерности процесса в значительной степени определяются интенсивностью внутреннего и внешнего теплообмена. Это обстоятельство послужило основанием для построения двухтемпературной математической модели процесса.

В настоящей работе предпринято экспериментальное изучение тепловой структуры волны фильтрационного горения газов: поперечного