

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ПРИ ОБЪЕМНОЙ РЕАКЦИИ МЕТАНА С ВОЗДУХОМ

А. М. Старик, Н. С. Титова

Государственный научный центр РФ, Центральный институт авиационного моторостроения
им. П. И. Баранова, 111250 Москва, star@ciam.ru

Анализируются особенности образования ионов при объемной реакции метана и водорода с воздухом. Показано, что в метановоздушных смесях наиболее велики концентрации ионов NO^+ , NO_3^- , CO_3^- , CO_4^- , OH^- , NO_2^- . В водородовоздушных смесях наибольшие концентрации характерны для ионов NO^+ , OH^- , H_3O^+ , O^- , O_2^- . Как в богатых, так и в бедных смесях после воспламенения существует достаточно большой промежуток времени, в течение которого концентрации ионов весьма далеки от равновесных. Длительность этого промежутка и значения концентраций ионов в нем зависят от начальных параметров смеси и коэффициента избытка воздуха.

Ключевые слова: объемная реакция метана с воздухом, ион-молекулярные реакции, кинетика, ионы.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования процессов образования ионов при горении углеводородных топлив ведутся в течение уже нескольких десятков лет. В основном работы были посвящены измерению плотности заряженных частиц и анализу отдельных каналов их образования при различных условиях горения [1–4]. Анализировалось также влияние образования углеводородных ионов на формирование сажевых частиц [5]. В последние годы проблема изучения кинетики процессов с участием заряженных частиц при горении углеводородных топлив в воздухе приобрела особую актуальность в связи с интенсивно ведущимися исследованиями по управлению процессами горения путем использования холодной плазмы [6–8] и влияния ионов, образующихся в тракте реактивных двигателей, на процессы формирования аэрозолей в выхлопных струях до- и сверхзвуковых самолетов [9, 10]. И в том и в другом случае необходима детальная информация о механизмах образования ионов и об изменении их концентрации в процессе горения (при инициировании и во фронте пламени). Однако вплоть до настоящего времени не существует моделей, позволяющих получать указанную информацию.

Целью данной работы как раз и является

создание детальной модели и изучение механизмов образования ионов при горении углеводородных топлив в смеси с воздухом.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Простейшим углеводородным топливом является метан. И хотя динамические характеристики горения метана и других предельных углеводородов (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) могут существенно отличаться, тем не менее механизмы образования радикалов CH в основном и возбужденном ($\text{CH}(a^4\Sigma^-)$) состояниях, которые ответственны за образование ионов при горении смесей $\text{C}_n\text{H}_m + \text{O}_2$, для всех углеводородов похожи. Поэтому для простоты будем рассматривать реакцию метана с воздухом в замкнутом адиабатическом реакторе с начальной температурой смеси $T_0 = 1000 \div 1500$ К и давлением $p_0 = 0,1 \div 1$ МПа при различных значениях коэффициента избытка воздуха α , полагая, как обычно, что между вращательными, колебательными и поступательными степенями свободы молекул существует термодинамическое равновесие. В этом случае система уравнений, описывающая изменение температуры и состава смеси во времени, включает в себя уравнение энергии, уравнения изменения плотности нейтральных и заряженных частиц данного сорта, участвующих в химических реакциях, и уравнение состояния [11]. Газ при этом считается невязким и нетеплопроводным,

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-02-18494) и Европейского сообщества (контракт № ENV4-СТ97-0620-CHEMICON).

а диффузионными процессами можно пренебречь вследствие того, что характерный размер реактора R_a таков, что $\tau_D \gg \tau_{ch}$, где τ_D и τ_{ch} — соответственно характерные времена диффузии и самовоспламенения.

До недавнего времени считалось, что основным источником ионов при горении углеводородов являются реакции $\text{CH} + \text{O} = \text{CHO}^+ + \text{e}^-$, $\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{O} = \text{CHO}^+ + \text{e}^-$. Положительные ионы CHO^+ , реагируя с молекулами H_2O , дают H_3O^+ и CO [2]. В более поздних работах эта схема была дополнена реакциями образования положительных ионов $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, CH_3^+ , C_3H_3^+ , которые наряду с H_3O^+ и CHO^+ были зарегистрированы в стационарном пламени при горении смесей $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ и $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{O}_2$ [4]. Другим каналом образования ионов является взаимодействие электронов с молекулами O_2 : $\text{O}_2 + \text{e}^- + \text{M} = \text{O}_2^- + \text{M}$. Однако при использовании воздуха в качестве окислителя весьма вероятным каналом образования заряженных частиц может быть реакция $\text{N} + \text{O} = \text{NO}^+ + \text{e}^-$ с относительно низким энергетическим барьером. Реакции с участием заряженных частиц в элементной системе $\text{N} + \text{O}$ достаточно хорошо исследованы за ударными волнами [12–14] и в электрическом разряде [15–17]. В последние годы анализировались реакции образования ионов при взаимодействии различных предельных и непредельных углеводородов как с положительными (O_2^+ , O^+ , H_3O^+ , NO^+ , N^+ , N_2^+), так и с отрицательными ионами (O^- , O_2^- , NO_3^-) [18, 19]. В нашу схему включены реакции взаимодействия CH_4 и C_2H_6 с O^+ , N^+ , N_2^+ , O^- , а также ион-молекулярные реакции с участием соединений, образующихся в процессе горения CH_4 в смеси с воздухом.

Для описания кинетики горения смеси $\text{CH}_4 + \text{воздух}$ в качестве базовой выбрана редуцированная схема, содержащая 392 реакции с участием 59 компонентов: H_z , N_z ($z = 1, 2$), O_x ($x = 1 \div 3$), HO_z , H_2O_z , NO_x , N_2O , HNO_y ($y = 1 \div 4$), N_zH_y , C_z , CH_y , C_2H_n ($n = 1 \div 6$), CO_z , $\text{C}_z\text{H}_y\text{O}_z$, CN_z , C_2N_z , NCO , HCN , дающая хорошее соответствие экспериментальным данным по времени задержки воспламенения [11]. Эта схема была дополнена реакциями с участием ионов и нейтральных компонентов. Список этих реакций приведен в табл. 1. Там же даны коэффициенты A_q , n_q , E_q для вычисления констант скорости прямых (k_{+q}) и обратных (k_{-q}) реакций по формуле $k_q = A_q T^{n_q} \exp(-E_q/T)$,

где T — температура газа. Значения этих коэффициентов выбраны на основе рекомендаций [3, 4, 13, 15, 17, 19–23]. При отсутствии экспериментальных данных по температурным зависимостям констант скоростей реакций эти зависимости определяли по теоретическим соотношениям, соответствующим каждому типу реакций с участием заряженных частиц [24]. В случае реакций, для которых в табл. 1 отсутствуют данные для k_{-q} , значения k_{-q} вычисляли по формуле

$$k_{-q} = k_{+q}(RT)^{\Delta m_q} / K_{eq},$$

$$R \ln K_{eq} = \Delta \Phi_q^0(T) - \Delta H_q^0(0)/T.$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная; K_{eq} — константа равновесия; Δm_q — изменение числа взаимодействующих частиц в реакции; $\Delta \Phi_q^0(T)$ и $\Delta H_q^0(0)$ — соответственно изменение приведенной энергии Гиббса и энтальпии при $T = 0$ в q -й реакции, их значения взяты из [25, 26].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА

Рассмотрим сначала процессы образования ионов при объемной реакции смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$. Единственным источником возникновения заряженных частиц в смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ служат реакции 13 ÷ 15 (здесь и далее нумерация реакций соответствует табл. 1) с участием

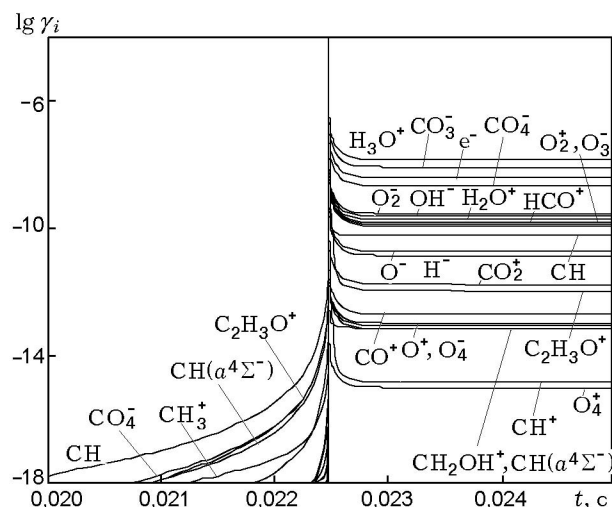


Рис. 1. Изменение концентраций радикалов CH , $\text{CH}(a^4\Sigma^-)$, ионов и электронов во времени при объемной реакции смеси $\text{CH}_4 + \text{O}_2$:

$p_0 = 1$ МПа, $T_0 = 1000$ К, $\alpha = 1$

Т а б л и ц а 1

Кинетическая схема образования ионов при горении метана в воздухе

№ п/п	Реакция	$k_{+q}, (\text{см}^3/\text{моль})^{m-1} \cdot \text{с}^{-1}$			$k_{-q}, (\text{см}^3/\text{моль})^{m-1} \cdot \text{с}^{-1}$			Источник
		A_q	n_q	E_q	A_q	n_q	E_q	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Реакции с участием возбужденной молекулы $\text{CH}(a^4\Sigma^-)$								
1	$\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 = \text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{CO}_2$	4,5(15)	0	12635	2,75(16)	0	20934	[3]
2	$\text{C}_2\text{H} + \text{O} = \text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{CO}$	7,1(11)	0	0	3,55(11)	0	4756	[3]
3	$\text{C}_2 + \text{OH} = \text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{CO}$	3,39(12)	0	0	1,2(13)	0	22885	[3]
4	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{M} = \text{CH} + \text{M}$	4(10)	0,5	0	4(10)	0,5	25018	[3]
5	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{O}_2 = \text{CH} + \text{O}_2$	2,4(12)	0,5	0	—	—	—	[4]
6	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) = \text{CH}$	1,95(6)	0	0	1,95(6)	0	25018	[3]
7	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{H} = \text{C} + \text{H}_2$	1,51(14)	0	0	5,25(14)	0	36678	[3]
8	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{O} = \text{CO} + \text{H}$	5,75(13)	0	0	3,98(—15)	3	35136	[3]
9	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{OH} = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	3,02(13)	0	0	4,9(14)	0	44340	[3]
10	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	3,02(13)	0	0	7,41(3)	3	48697	[3]
11	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{OH}$	1,35(14)	0,67	12989	2,75(—11)	3	50344	[3]
12	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{O}$	1(16)	0	0	1,66(3)	3	49884	[3]
Ассоциативная ионизация								
13	$\text{CH} + \text{O} = \text{HCO}^+ + \text{e}^-$	2,5(11)	0	854,4	5,75(24)	—2,3	3240	[3]
14	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{O} = \text{HCO}^+ + \text{e}^-$	5,01(14)	0	859	9,55(19)	0	25771	[3]
15	$\text{CH}(a^4\Sigma^-) + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{e}^-$	2(11)	0	0	3,47(25)	—2,7	—3351	[3]
16	$\text{C}_2 + \text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{e}^-$	1(10)	0	0	4,37(25)	—3	—8723	[3]
17	$\text{N} + \text{O} = \text{NO}^+ + \text{e}^-$	1,56(7)	1,43	31143	1,38(18)	—0,45	59	[13]
18	$\text{N} + \text{N} = \text{N}_2^+ + \text{e}^-$	1,57(8)	1,38	66300	1,82(20)	—0,93	196	[13]
19	$\text{O} + \text{O} = \text{O}_2^+ + \text{e}^-$	2,42(9)	0,87	79214	3,89(22)	—1,62	40	[13]
Диссоциативная ионизация								
20	$\text{O}_3 + \text{e}^- = \text{O}_2^- + \text{O}$	6(14)	0	0	9(13)	0	0	[17]
21	$\text{N}_2\text{O} + \text{e}^- = \text{N}_2 + \text{O}^-$	1,2(14)	0	0	1,2(5)	0	0	[22]
22	$\text{HNO}_3 + \text{e}^- = \text{NO}_2^- + \text{OH}$	3(16)	0	0	—	—	—	[21]
23	$\text{CO} + \text{e}^- = \text{C} + \text{O}^-$	1,8(10)	0	0	0	0	0	[22]
Ионизация атомов и молекул при взаимодействии с электроном								
24	$\text{N}_2 + \text{e}^- = \text{N}_2^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	2,19(—8)	5,04	180840	1,5(5)	2,56	2446	[13]
25	$\text{N} + \text{e}^- = \text{N}^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	1,8(13)	0,6	168772	2,61(19)	—0,5	—6663	[13]
26	$\text{NO} + \text{e}^- = \text{NO}^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	6,46(23)	—1,68	107367	1,96(33)	—3,34	418	[13]
27	$\text{O}_2 + \text{e}^- = \text{O}_2^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	1(—13)	6,02	140150	9,4(—3)	3,84	3478	[13]
28	$\text{O} + \text{e}^- = \text{O}^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	5,2(12)	0,68	157981	1(22)	—1,04	—4544	[13]