

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 533.1

### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ ПРОПАН– КИСЛОРОД–АРГОН В УДАРНОЙ ТРУБЕ ПРИ ДАВЛЕНИИ 30 АТМ

© 2021 г. П. В. Козлов<sup>1</sup>, Г. Я. Герасимов<sup>1</sup>, В. Ю. Левашов<sup>1\*</sup>,  
Ю. В. Акимов<sup>1</sup>, И. Е. Забелинский<sup>1</sup>, Н. Г. Быкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт механики Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: vyl69@mail.ru, levashovvy@imec.msu.ru

Поступила в редакцию 11.02.2021;  
после доработки 25.02.2021;  
принята в печать 22.03.2021

Проведено измерение времен задержки воспламенения в смесях пропан–кислород, сильно разбавленных аргоном. Эксперименты проводились в ударной трубе за фронтом отраженной ударной волны в интервале температур  $T = 1250–1770$  К при давлении  $p = 30$  атм и следующих значениях коэффициента избытка топлива:  $\phi = 0.5, 1.0$  и  $2.0$ . Показано, что в области исследованных температур время задержки воспламенения в пропане растет с увеличением  $\phi$ . Проведено сравнение полученных данных с результатами других измерений, которое показывает, что при низких температурах ( $T \leq 1000$  К) зависимость времени задержки воспламенения от  $\phi$  имеет противоположный характер.

*Ключевые слова:* пропан, аргон, время задержки воспламенения, ударная труба, высокие давления.

DOI: 10.31857/S0207401X21090065

#### ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности сжигания углеводородных топлив в энергетических установках требует более полного знания особенностей окислительных процессов, протекающих при их воспламенении в различных температурных условиях. Пропан является самым легким углеводородом, для которого характерны общие закономерности низкотемпературного и высокотемпературного воспламенения, присущие более тяжелым углеводородам [1]. Из-за присутствия пропана в смесях природного газа, а также из-за важности в применении его в качестве модельного топлива и промежуточного продукта в химии горения в литературе имеется большое количество экспериментальных данных по воспламенению пропана в различных экспериментальных установках, таких как ударные трубы [2–5], быстрые компрессорные машины [6–8], реакторы струйного смешения [9] и проточные реакторы [10, 11].

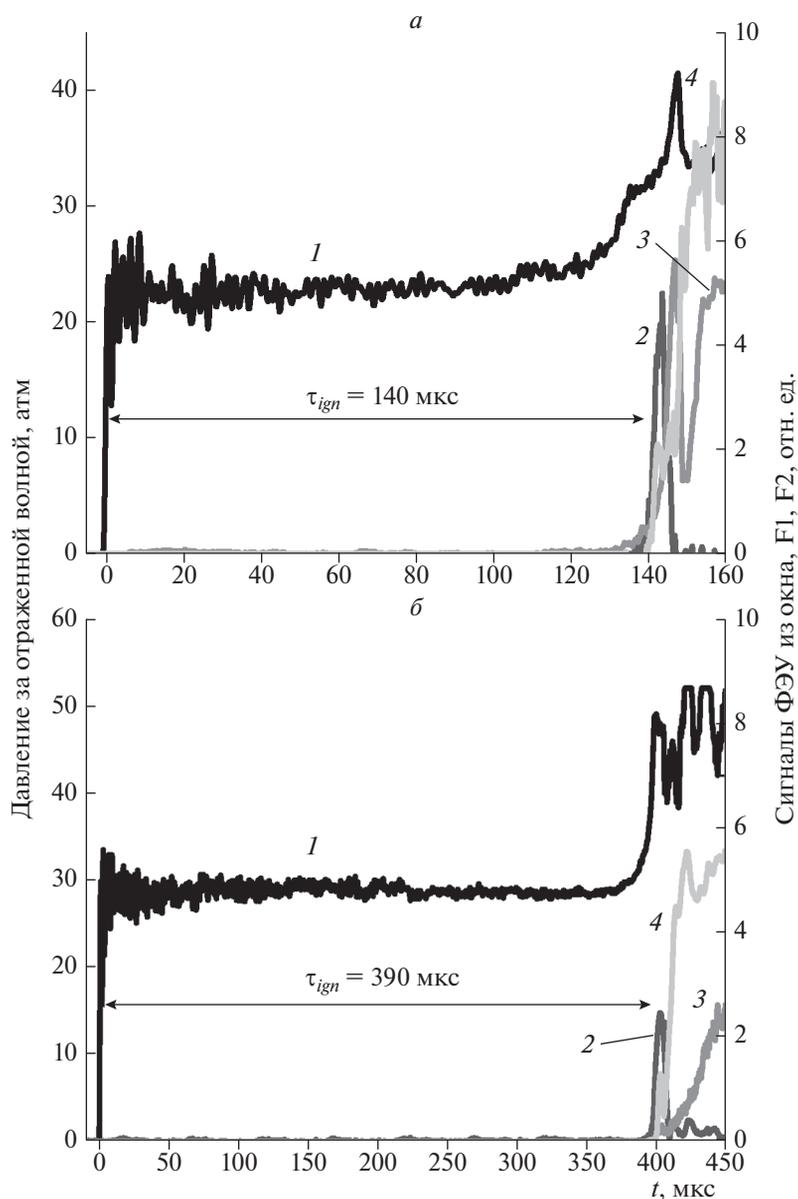
Ударные трубы являются традиционным инструментом для исследования различных высокотемпературных процессов, включая измерение радиационных характеристик ударно-нагретых газов [12, 13], определение констант скоростей химических реакций [14, 15] и измерение времен задержки воспламенения в высокотемпературных горючих смесях [16–18]. Несмотря на значительный прогресс в изучении процесса горения

пропана в различных условиях, экспериментальные исследования по изучению характеристик его воспламенения продолжают и в настоящее время [19–21]. Тем не менее имеющиеся данные по временам задержки воспламенения ограничены и относятся к давлениям менее 20 атм [2, 4, 22].

В работе [23] получены экспериментальные данные по воспламенению стехиометрической смеси пропана и воздуха при давлении  $p = 30$  атм. В настоящей работе представлены результаты измерения времен задержки воспламенения в высокотемпературных пропан-кислородных смесях, сильно разбавленных аргоном, при  $p = 30$  атм и различных значениях коэффициента избытка топлива ( $\phi$ ). Представленная информация расширяет диапазон имеющихся экспериментальных данных, являющихся основой для тестирования редуцированных кинетических механизмов, которые используются для моделирования процесса горения пропана в различных камерах сгорания.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты проводились в ударной трубе, входящей в состав экспериментального комплекса “Ударная труба” НИИ механики МГУ [24]. Схема экспериментальной установки и подробное ее описание приведены в работе [23]. Внут-



**Рис. 1.** Осциллограммы давления и сигналы излучения за фронтом отраженной ударной волны: *a* – смесь 2.8%  $C_3H_8$  + 7%  $O_2$  + 90.2%  $Ar$ ,  $\phi = 2$ ,  $M = 2.63$ ,  $p_0 = 0.63$  атм, температура за отраженной волной – 1500 К; *б* – смесь 1.6%  $C_3H_8$  + 8%  $O_2$  + 90.4%  $Ar$ ,  $\phi = 1$ ,  $M = 2.41$ ,  $p_0 = 1.06$  атм, температура за отраженной волной – 1290 К; 1 – давление, датчик P3; 2 – сигнал излучения из окна на длине волны 430 нм ( $CH^+$ ); 3 – нижний световод F1, длина волны – 308 нм ( $OH^+$ ), 4 – центральный световод F2, длина волны – 430 нм ( $CH^+$ ).

ренный диаметр трубы составляет 57 мм, длины камер высокого и низкого давления (КВД и КНД) равны соответственно 1.0 и 3.7 м. Установка снабжена системами откачки, приготовления и напуска газовых смесей. Система приготовления служит для подготовки исследуемой смеси, состоящей из пропана, кислорода и аргона. Через систему напуска подготовленная смесь подается в КНД. В качестве толкающего газа в КВД используется гелий. Предварительная откачка секций ударной трубы осуществлялась форвакуумным насосом

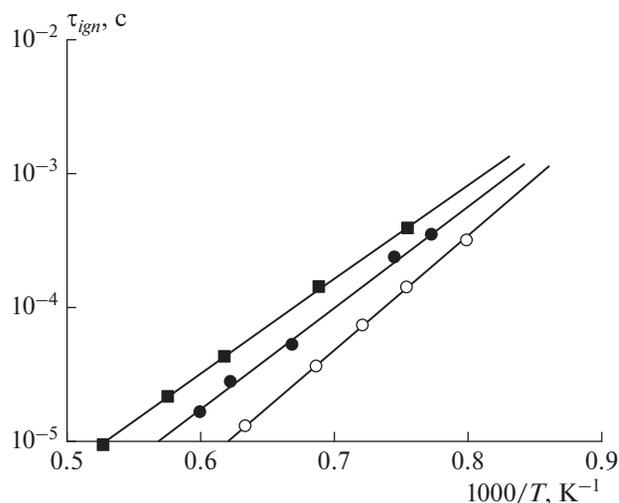
до остаточного давления в  $10^{-3}$  Торр. Натекание вакуумной системы вследствие недостаточной герметичности не превышало  $10^{-4}$  Торр/мин. Секции КВД и КНД ударной трубы разделены медной диафрагмой. При разрыве диафрагмы в исследуемом газе формируется падающая ударная волна, скорость которой определяется непосредственно перед торцевой стенкой КНД ударной трубы. Для этих целей используются пьезоэлектрические датчики давления, расположенные на расстоянии 50 мм друг от друга.

Для определения времени задержки воспламенения ( $\tau_{ign}$ ) исследуемой смеси на торцевой стенке КНД ударной трубы установлены световоды и датчик давления. Момент прихода ударной волны к торцевой стенке КНД фиксировался по сигналу с датчика давления, а момент начала воспламенения – по излучению радикалов  $\text{OH}^{\bullet}$  и  $\text{CN}^{\bullet}$  на длинах волн 308 и 430 нм, соответственно, с двух световодов, расположенных в торце ударной трубы. В данной серии экспериментов также регистрировалось излучение из окна, расположенного в 7 мм от торца трубы на длине волны 308 или 430 нм с помощью спектрографа на базе ФЭУ (ширина регистрируемой спектральной области составляла 3 нм). Излучение со световодов и после интерференционных фильтров с шириной полосы  $\sim 12$  нм регистрировалось ФЭУ. В ряде экспериментов регистрировалось излучение дублета натрия на длине волны 589 нм. В такой схеме время задержки воспламенения определяется как время, прошедшее после регистрации сигнала на торцевом датчике давления до появления сигнала излучения. Сигналы с датчиков давления и ФЭУ регистрировались цифровыми осциллографами E20-10 (L-Card) и Agilent 54624A. Параметры газа за фронтом отраженной ударной волны рассчитывались с помощью программы GASEQ [25].

Временные зависимости сигналов излучения из окна, световодов F1, F2 и датчика давления P3 для двух режимов: чисел Маха  $M = 2.63$  и  $2.41$ , начальные давления  $p_0 = 0.63$  и  $1.06$  атм, представлены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что в момент времени  $t = 0$  наблюдается резкое увеличение давления, что соответствует приходу ударной волны на торцевую стенку. Далее давление остается постоянным. Очередное повышение давления связано с тепловыделением в результате воспламенения исследуемой смеси. Момент начала воспламенения регистрируется также при помощи сигналов излучения из окна и световодов F1 и F2. Как видно из осциллограмм, представленных на рис. 1, момент воспламенения соответствует резкому возрастанию интенсивности сигналов, фиксирующих излучение радикала  $\text{OH}^{\bullet}$  на длине волны 308 нм и радикала  $\text{CN}^{\bullet}$  на длине волны 430 нм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальное исследование высокотемпературного воспламенения пропана было проведено в различных пропан-кислородных смесях, сильно разбавленных аргоном. Объемное содержание аргона в смеси составляло 91%. Времена задержки воспламенения были измерены в диапазоне температур  $T = 1250\text{--}1770$  К при давлении сжатого газа  $p = 30$  атм и значениях коэффициента избытка топлива  $\phi = 0.5, 1.0$  и  $2.0$ . Для обеспечения надежности получаемых результатов каж-

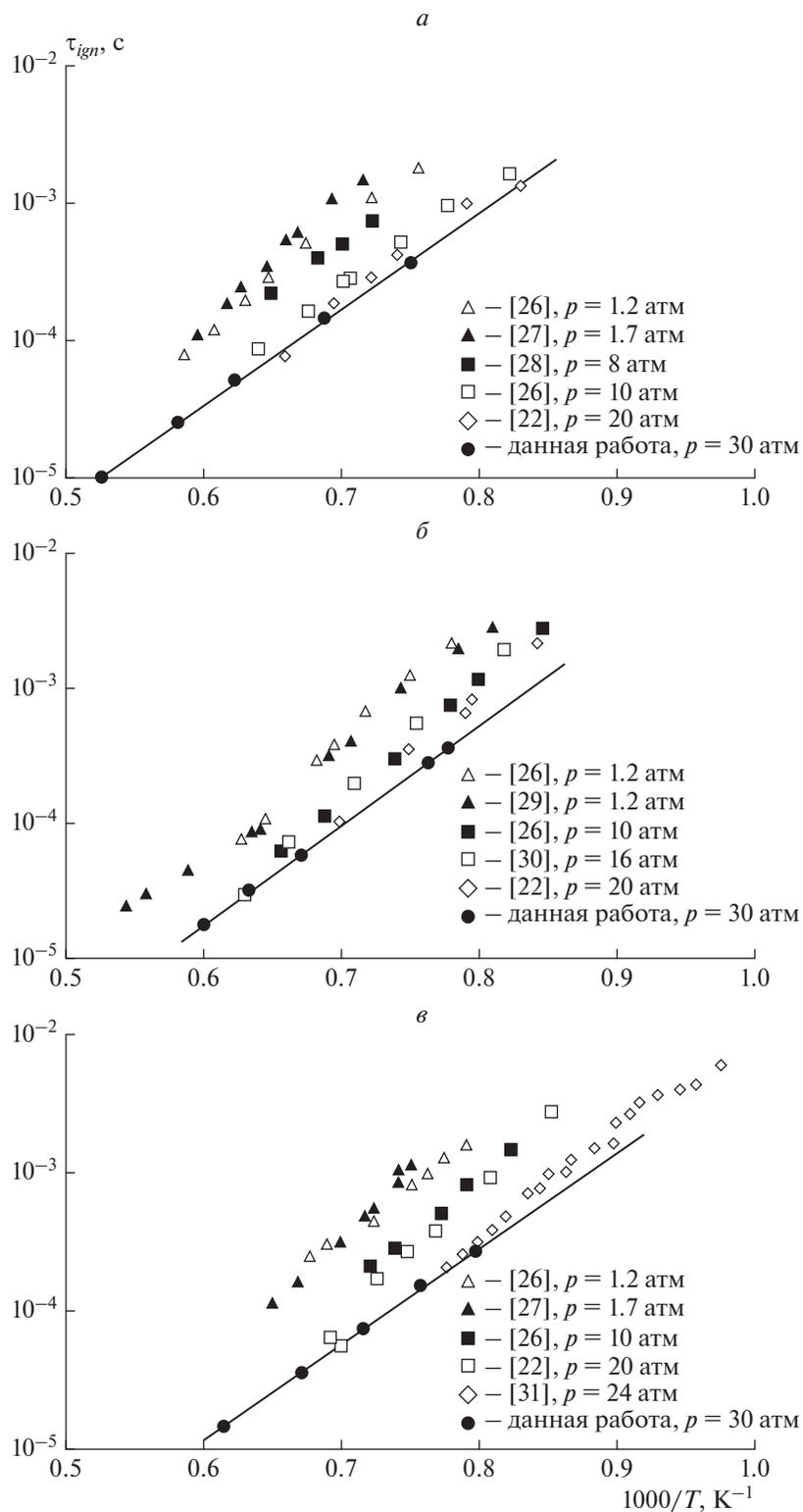


**Рис. 2.** Измеренные времена задержки воспламенения при давлении  $p = 30$  атм и различных коэффициентах избытка топлива  $\phi = 2.0$  (■),  $1.0$  (●),  $0.5$  (○); точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимирующие кривые.

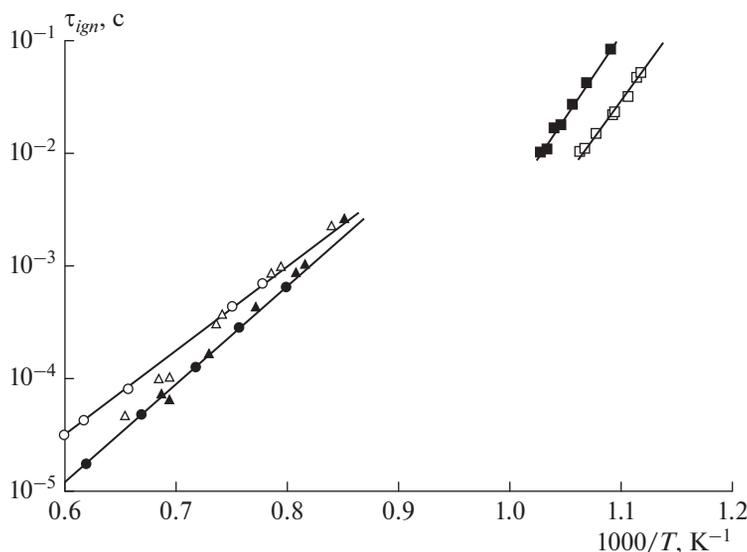
дое измерение проводили два раза при одних и тех же начальных условиях.

Результаты измерений зависимостей времен задержки воспламенения  $\tau_{ign}$  от обратной температуры смеси и коэффициента избытка топлива приведены на рис. 2. Анализ приведенных данных показывает, что при всех значениях коэффициента  $\phi$  поведение измеренных значений величины  $\tau_{ign}$  строго следует аррениусовой зависимости, что выстраивается в прямолинейности аппроксимирующих кривых. При возрастании коэффициента  $\phi$  время задержки воспламенения тоже увеличивается, что согласуется с результатами измерений других авторов в данной области температур [26, 27]. При этом наблюдается расхождение аппроксимирующих линий при повышении температуры. С другой стороны, продолжение этих линий в низкотемпературную область должно привести к их пересечению при температурах порядка 1000 К. Соответственно, зависимость величины  $\tau_{ign}$  от коэффициента  $\phi$  может стать незначительной или вообще смениться на противоположную. Несколько подробнее об этом будет сказано ниже. Данное поведение прямых линий, аппроксимирующих экспериментальные точки настоящей работы, несколько отличается от результатов, полученных, например, в работе [26], где прямые линии параллельны друг другу, что говорит о равенстве энергий активации, вычисленных при разных значениях  $\phi$ .

На рис. 3 результаты измерения величины  $\tau_{ign}$ , полученные в настоящей работе при давлении  $p = 30$  атм и коэффициентах избытка топлива  $\phi = 0.5, 1.0$  и  $2.0$ , сравниваются с экспериментальными данными других авторов, полученными при



**Рис. 3.** Сравнение полученных экспериментальных данных для богатых (*a*), стехиометрических (*б*) и бедных (*в*) смесей с данными измерений из работ других авторов при более низких давлениях: точки — экспериментальные данные, линии — аппроксимирующие кривые.



**Рис. 4.** Зависимость времени задержки воспламенения от коэффициента избытка топлива  $\phi = 0.5$  (темные точки) и  $1.0$  (светлые точки) в высокотемпературной и низкотемпературной областях при  $p = 20$  атм: точки – экспериментальные данные из [22] (треугольники), [32] (квадраты) и настоящей работы (кружки), линии – аппроксимирующие кривые.

разных давлений. Экспериментальные точки для богатых смесей ( $\phi = 2.0$ ), показанные на рис. 3а, можно объединить в две группы. Данные из работы [26] при  $p = 1.2$  атм и данные из [27] при  $p = 1.7$  атм достаточно хорошо коррелируют друг с другом и почти на порядок выше по сравнению с результатами настоящей работы. С другой стороны, данные из [26] при  $p = 10$  атм и данные из [22] при  $p = 20$  атм лежат чуть выше экспериментальных точек настоящей работы, что вполне соответствует обратно пропорциональной зависимости  $\tau_{ign}$  от давления. Несколько выпадают из общей картины данные из работы [28] при  $p = 8$  атм, которые находятся ближе к экспериментальным точкам, полученным при низких давлениях.

Аналогичная картина наблюдается в стехиометрической смеси пропан–кислород–аргон, экспериментальные точки для которой при разных давлениях приведены на рис. 3б. Данные работ [26, 29], полученные при  $p = 1.2$  атм, практически повторяют друг друга. Остальные экспериментальные точки: из [26] при  $p = 10$  атм и из [30] при  $p = 16$  атм, группируются вблизи данных из работы [22], полученных при  $p = 20$  атм. Для бедной смеси ( $\phi = 0.5$ ), результаты экспериментальных исследований которой приведены на рис. 3в, четко прослеживаются три группы точек: группа точек для низких давлений (из [26] при  $p = 1.2$  атм и из [27] при  $p = 1.7$  атм), группа точек для промежуточных давлений (из [26] при  $p = 10$  атм и из [22] при  $p = 20$  атм) и группа точек для высоких давлений (из [31] при  $p = 24$  атм и данные настоящей работы при  $p = 30$  атм). Следует отметить, что по-

ведение экспериментальных точек из работ всех авторов при температурах выше 1100 К и всех значениях коэффициента избытка топлива  $\phi$  в общих чертах подчиняется аррениусовой зависимости.

Ранее было отмечено, что прямые линии, аппроксимирующие экспериментальные точки на рис. 2 для величины  $\tau_{ign}$  при разных значениях коэффициента  $\phi$ , сходятся в области температур  $\sim 1000$  К. На рис. 4 приведены данные из работы [22], полученные в высокотемпературной области при давлении  $p = 20$  атм и значениях коэффициента  $\phi = 0.5$  и  $1.0$ , а также данные настоящей работы, нормализованные на то же давление. Для сравнения приведены низкотемпературные данные из работы [32] при тех же значениях давления и коэффициентов избытка топлива. Хорошо прослеживается тенденция к смене зависимости  $\tau_{ign}$  от  $\phi$  при переходе через промежуточную область температур в интервале от 1100 до 1000 К. Следует отметить, что показанная на рис. 4 зависимость  $\tau_{ign}(\phi)$  для пропана при высоких температурах характерна также для метана [33]. Для тяжелых углеводородов, и в частности для *n*-гептана, отмечена противоположная тенденция: увеличение времени задержки воспламенения при уменьшении  $\phi$  [34]. В области низких температур зависимость, показанная на рис. 4, имеет место также для тяжелых углеводородов [6]. Это говорит о том, что низкотемпературный механизм окисления пропана сохраняется при переходе к тяжелым углеводородным топливам.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены времена задержки воспламенения  $\tau_{ign}$  в смесях пропана, кислорода и аргона с объемным содержанием аргона 91% в диапазоне температур  $T = 1250\text{--}1770$  К при давлении  $p = 30$  атм и значениях коэффициента избытка топлива  $\phi = 0.5, 1.0$  и  $2.0$ . Анализ полученных результатов показывает, что при всех значениях  $\phi$  поведение измеренных величин  $\tau_{ign}$  строго следует аррениусовой зависимости, что выражается в спрямлении кривых, аппроксимирующих экспериментальные точки. При возрастании коэффициента  $\phi$  время задержки воспламенения тоже увеличивается, что согласуется с результатами измерений других авторов в данной области температур. Зафиксирована не упоминавшаяся ранее смена зависимости  $\tau_{ign}(\phi)$  при переходе от высоких к низким температурам. Полученная информация расширяет диапазон имеющихся экспериментальных данных, являющихся основой для тестирования редуцированных кинетических механизмов, которые используются для моделирования процесса горения пропана в различных камерах сгорания.

Работа выполнена при поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 20-51-00003 (Бел\_а), а также в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации “Экспериментальное и теоретическое исследование кинетических процессов в газах” (регистрационный номер АААА-А19-119012990112-4).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Титова Н.С., Кулешов П.С., Старик А.М.* // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. № 3. С. 3.
2. *Brown C.J., Thomas G.O.* // Combust. and Flame. 1999. V. 117. P. 861.
3. *Cadman P., Thomas G., Butler P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5411.
4. *Penyazkov O.G., Ragotner K.A., Dean A.J., Varatharajan B.* // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30. P. 1941.
5. *Агафонов Г.Л., Тереза А.М.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 2. С. 49.
6. *Gallagher S.M., Curran H.J., Metcalfe W.K., et al.* // Combust. and Flame. 2008. V. 153. P. 316.
7. *Samimi-Abianeh O., Piehl J.A., Zyada A., Al-Sadoon M.* // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 3529.
8. *Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C., Gaillard F.* // Combust. Sci. Technol. 1987. V. 56. P. 23.
9. *Sung C.-J., Curran H.J.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2014. V. 44. P. 1.
10. *Hoffman J.S., Lee W., Litzinger T.A. et al.* // Combust. Sci. Technol. 1991. V. 77. P. 95.
11. *Sabia P., de Joannon M., Lavadera M.L. et al.* // Combust. and Flame. 2014. V. 161. P. 3022.
12. *Быкова Н.Г., Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 2. С. 35.
13. *Gu S., Oliver H.* // Prog. Aerospace Sci. 2020. V. 113. № 100607.
14. *Hanson R.K., Davidson D.F.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2014. V. 44. P. 103.
15. *Ibragimova L.B., Sergievskaya A.L., Levashov V.Yu. et al.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 034317.
16. *Han H.S., Kim C.J., Cho C.H. et al.* // Fuel. 2018. V. 232. P. 724.
17. *Shao J., Choundhary R., Peng Y. et al.* // Ibid. 2019. V. 243. P. 541.
18. *Козлов В.Е., Тутова Н.С., Торохов С.А.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 3.
19. *Molana M., Piehl J.A., Samimi-Abianeh O.* // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 11417.
20. *Ramalingam A., Fenard Y., Heufer A.* // Combust. and Flame. 2020. V. 211. P. 392.
21. *Burnett M.A., Wooldridge M.S.* // Ibid. 2021. V. 224. P. 24.
22. *Hu E., Zhang Z., Pan L., Zhang J., Huang Z.* // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 4007.
23. *Козлов П.В., Акимов Ю.В., Герасимов Г.Я. и др.* // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59. № 1. С. 11.
24. Экспериментальный комплекс “Ударная труба”; <https://istina.msu.ru/equipment/card/279166300/>
25. A Chemical Equilibrium Program for Windows; <http://www.gaseq.co.uk/>
26. *Tang C., Man X., Wei L. et al.* // Combust. and Flame. 2013. V. 160. P. 2283.
27. *Mathieu O., Goulier J., Gourmel F. et al.* // Proc. Combust. Inst. 2015. V. 35. P. 2731.
28. *Burcat A., Lifshitz A., Scheller K. et al.* // Proc. 13th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1971. P. 745.
29. *Zhang J., Hu E., Zhang Z. et al.* // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 3480.
30. *Yang K., Zhan C., Man X. et al.* // Ibid. 2016. V. 30. P. 717.
31. *Lam K.Y., Hong Z., Davidson D.F. et al.* // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. P. 251.
32. *Goyal T., Trivedi D., Abianeh O.S.* // Fuel. 2018. V. 233. P. 56.
33. *Dagaut P., Boettner J.-C., Cathonnet M.* // Combust. Sci. Technol. 1991. V. 77. P. 127.
34. *Gauthier B.M., Davidson D.F., Hanson R.K.* // Combust. and Flame. 2004. V. 139. P. 300.