

УДК 532.5:537.7

ЗОНДОВАЯ ДИАГНОСТИКА ХЕМОИОНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

© 2020 г. П. А. Власов^а, Д. И. Михайлов^а, И. Л. Панкратьева^б, В. А. Полянский^{б,*}

^а Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Москва, Россия

^б МГУ им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт механики, Москва, Россия

*E-mail: ilpan@imec.msu.ru

Поступила в редакцию 05.02.2020 г.

После доработки 04.03.2020 г.

Принята к публикации 12.03.2020 г.

Обсуждаются теоретические и экспериментальные результаты использования электрических зондов для получения информации об эффективной скорости хемоионизации в высокотемпературных химически реагирующих неравновесных газовых смесях сложного состава за отраженными ударными волнами в ударных трубах. Приведены данные измерений нестационарных электрических токов на проводящие и изолированные зонды в разных смесях. Для интерпретации таких измерений построена теоретическая модель, описывающая работу зонда в высокотемпературных неравновесных химически реагирующих газовых смесях атмосферного давления.

Ключевые слова: высокотемпературная химически неравновесная газовая смесь, химическая ионизация, электрический зонд с проводящей и изолированной поверхностью, электрогидродинамика

DOI: 10.31857/S0568528120050151

Повышение эффективности процессов горения углеводородных топлив, процессов переработки нефти и нефтепродуктов остается в современном мире актуальной проблемой. В связи с этим продолжается интенсивное исследование весьма сложной и неоднозначной кинетики химических реакций в плотных высокотемпературных смесях молекулярных газов. Поскольку в литературе до сих пор нет единого мнения о кинетических механизмах протекания химических процессов в таких средах, любая дополнительная экспериментальная информация о них является важной. В работе обсуждаются теоретические и экспериментальные результаты применения цилиндрических электрических зондов для получения информации об эффективной скорости химической ионизации в высокотемпературных химически реагирующих неравновесных газовых смесях за отраженными ударными волнами в ударных трубах. Приводятся данные измерений нестационарных электрических токов на проводящий и изолированный зонды. Для интерпретации экспериментальных данных построена электрогидродинамическая модель, описывающая работу зонда в рассматриваемых условиях.

Отметим, что развиваемая здесь и в [1] методика применения электрических зондов отличается от традиционной, основанной на измерении вольтамперных характеристик (ВАХ) для определения концентрации электронов. Состояние исследуемой среды не должно при получении ВАХ меняться со временем. Тогда по наклону ВАХ в области отрицательных значений потенциала зонда можно найти искомую концентрацию. Очевидно, что метод с использованием ВАХ неприменим в нестационарной среде с неравновесными ионизационными процессами. Однако оказалось [1], что в этом случае зондовые измерения можно использовать для нахождения некоторой “эффективной” скорости ионизации, зная которую можно рассчитать соответствующую ей нестационарную концентрацию электронов.

1. НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Эксперименты проводились под руководством П.А. Власова в ИХФ РАН за отраженными ударными волнами в ударной трубе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 75 мм. Для поддержания почти постоянной температуры в области за отраженной ударной волной испытуемые газовые смеси сильно разбавлялись аргоном. Параметры среды за падающей и отраженной ударными волнами рассчитывались по начальному давлению, составу смеси и скорости падающей ударной волны в рамках теории ударной трубы с идеальным течением. Скорость падающей ударной волны измерялась в двух временных интервалах между тремя датчиками давления. Ускорителем газа был гелий. Измерения проводились вблизи торца ударной трубы в области за отраженной ударной волной. Здесь в течение некоторого промежутка времени исследуемая газовая смесь остается неподвижной. После скачкообразного повышения в ударной волне температуры развиваются нестационарные релаксационные и химические процессы с участием большого количества компонент, в том числе электронно-возбужденных, а также возникающих за счет процессов химической ионизации электрически заряженных частиц. Сигнал излучения электронно-возбужденных радикалов OH^* (длина волны $\lambda = 308 \pm 3.0$ нм) регистрировался через оптическое окно, расположенное в 11 мм от концевой пластины ударной трубы. Необходимая длина волны выбиралась с помощью двухпризматического кварцевого монохроматора, преобразующего излучение с помощью фотоумножителей в электрические сигналы, которые в свою очередь передавались в цифровой осциллограф. Одновременно регистрировались сигналы от двух электрических зондов диаметром 0.1 мм, расположенных в измерительной секции на расстоянии нескольких миллиметров один от другого. Зонд с проводящей поверхностью измерял полный ток, изолированный зонд измерял только ток смещения.

Одинаковый во всех экспериментах отрицательный электрический потенциал $F_p = -9$ В был приложен к обоим зондам. Подробное описание экспериментальной установки и методики спектральных и зондовых измерений можно найти в [1, 2].

Химическая ионизация – это процесс образования заряженных частиц в результате выделения энергии при образовании новой химической связи в химических реакциях между нейтральными компонентами. Такая ионизация чаще всего наблюдается в процессах горения углеводородов, при этом появлении заряженных частиц соответствует началу процесса воспламенения. Следует отметить, что большинство известных экспериментов по исследованию химической ионизации было выполнено в пламенах при ряде серьезных ограничений: нельзя было варьировать в широких пределах состав смеси по концентрации горючего и окислителя, произвольно изменять температуру и давление, невозможно избавиться от градиентов температуры и концентрации реагирующих компонентов. Эксперименты в ударных трубах в отраженных ударных волнах свободны от всех указанных выше недостатков.

Разработка детальных кинетических механизмов (ДКМ) воспламенения и горения жидких моторных топлив – актуальная и вместе с тем трудная задача. Несколько упрощают задачу так называемые суррогатные топлива, представляющие собой смесь нескольких основных компонентов моторного топлива. В состав суррогатных топлив часто входит *n*-гексан (насыщенный углеводород C_6H_{14}), *n*-декан (органическое соединение класса алканов $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$) и бензол. Эти смеси часто рассматриваются как заменители моторных топлив нефтяного происхождения, приближаясь к ним по своим термодинамическим и кинетическим свойствам.

Для построения и совершенствования ДКМ процессов горения различных углеводородных топлив требуется обширная база кинетических данных. В этой связи большое значение имеет знание детальной кинетики воспламенения и горения все более сложных углеводородов и процессов образования промежуточных компонентов: радикалов и атомов. Как уже говорилось, процесс горения углеводородов сопровождается процессом химической ионизации. Исследования ДКМ показали, что с большой степенью вероятности основной реакцией образования первичных ионов и свободных электронов в пламенах является реакция: $\text{CH} + \text{O} = \text{CHO}^+ + e^-$. Потенциал ионизации формула-радикала CHO по современным данным равен 9.88 эВ, а константа скорости реакции $\text{CH} + \text{O} = \text{CHO}^+ + e^-$ химической ионизации $k = 2.53 \times 10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Важный для разработки ДКМ параметр – задержка воспламенения (период индукции) часто определяется в экспериментах по максимуму хемилюминесцентного излучения OH^* . Как показывают эксперименты [3], процессы хемоионизации и хемилюминесценции демонстрируют очевидную корреляцию по времени друг с другом. Максимумы хемилюминесцентного излучения электронно-возбужденных радикалов OH^* практически совпадают с максимумами зондо-

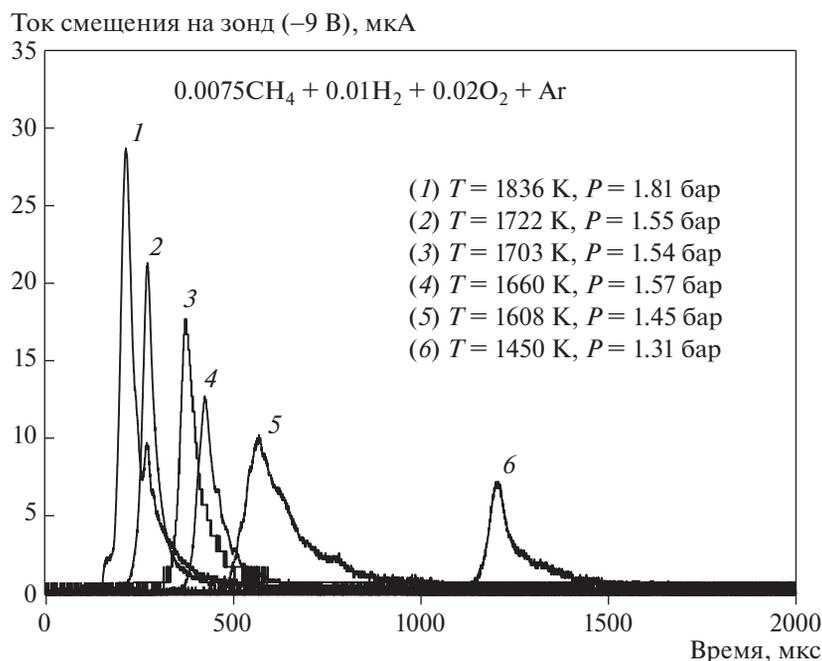


Рис. 1. Экспериментальные временные зависимости тока смещения $I_{см}$ на изолированный зонд. Смесь метан–водород–кислород–аргон ($0.0075\text{CH}_4 + 0.01\text{H}_2 + 0.02\text{O}_2 + 0.9625\text{Ar}$). В рамке приведены условия экспериментов (температура в градусах Кельвина, давление – в барах).

вых токов. Этот факт был использован в данной работе для определения периода индукции с помощью электрических зондов.

В экспериментах регистрировались нестационарные токи на электрически изолированные от окружающей среды и неизолированные (проводящие) цилиндрические зонды, на которые подавался постоянный отрицательный потенциал F_p . Из обработки временных профилей полных токов на проводящие зонды определялась зависимость от времени скорости образования свободных электронов в химически реагирующей смеси по методике [1, 4–6]. Одновременно измерялись сигналы излучения электронно-возбужденных радикалов OH^* ($\lambda = 308$ нм), которые являются, наряду с CH_3 , предвестниками радикалов CH , принимающих непосредственное участие в процессе химической ионизации с образованием заряженных частиц: $\text{CH} + \text{O} = \text{CHO}^+ + e^-$.

На рис. 1, 2 приводятся результаты шести измерений зондовых токов и интенсивности излучения электронно-возбужденных радикалов OH^* для одной из исследованных газовых смесей. Исходный состав смеси (метан, кислород, водород и аргон в качестве газа-разбавителя) и условия экспериментов приведены на рисунках. Представлены осциллограммы тока смещения на изолированный зонд, находящийся под постоянным потенциалом F_p относительно невозмущенной зондом слабоионизованной газовой смеси (рис. 1) и осциллограммы интенсивности излучения радикалов OH^* ($\lambda = 308$ нм) (рис. 2). Интервал времени от нуля до начала роста сигнала на осциллографе соответствует времени задержки воспламенения после скачка температуры смеси за отраженной ударной волной.

Указанные на рисунках (в рамке) условия экспериментов (температура смеси в градусах Кельвина и давление в барах) менялись в широком диапазоне, соответственно, достаточно широко изменялась равновесная концентрация электронов в смеси. Видна хорошая временная корреляция между сигналами на изолированный отрицательно заряженный зонд и на устройство для регистрации оптического излучения. Поскольку появление радикалов OH^* свидетельствует о начале процесса горения смеси, то полученные результаты позволяют сделать важный вывод о том, что с помощью отрицательно заряженного зонда с изолирующим покрытием можно с достаточной точностью измерять время задержки воспламенения (период индукции) после резкого повышения температуры газовой смеси. Отметим также качественное подобие временных профилей тока смещения и излучения. Это обстоятельство можно использовать, как в [1, 4–6], для установления с помощью вычислительных экспериментов связи между задаваемой в качестве параметра в теоретической задаче о зонде эффективной скоростью ионизации и током смещения.

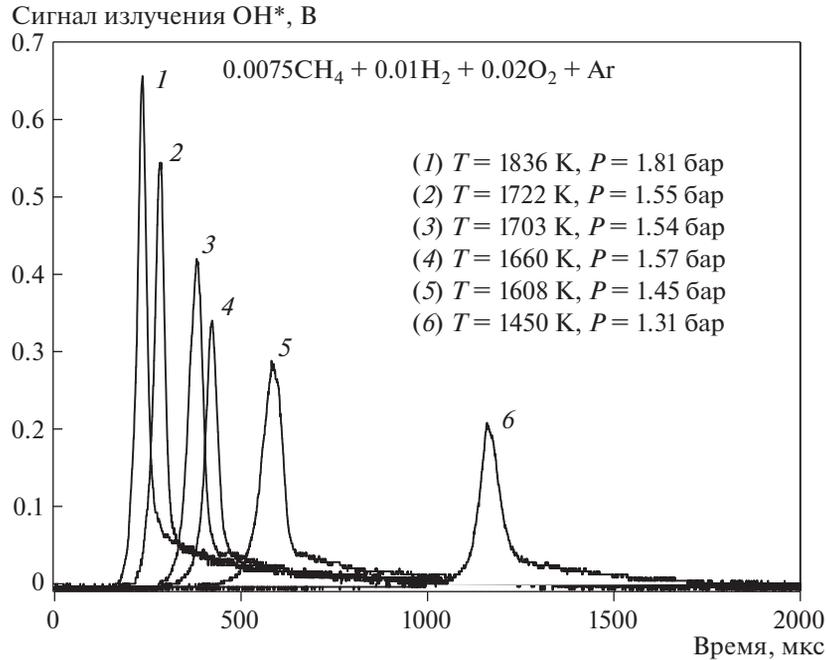


Рис. 2. Экспериментальные временные зависимости интенсивности излучения J_{em} радикалов OH^* . Смесь и условия экспериментов те же, что на рис. 1.

2. ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РАБОТЫ ЗОНДА В НЕСТАЦИОНАРНОЙ СРЕДЕ

Для интерпретации зондовых измерений рассмотрим задачу о цилиндрическом зонде в неравновесной химически реагирующей газовой смеси атмосферного давления. Пусть имеется неподвижная газовая смесь за отраженной ударной волной в ударной трубе вблизи торца. В начальный момент скачком повышается температура среды и начинают развиваться нестационарные химические процессы, в том числе процесс хемоионизации. В теоретической модели зонда процесс ионизации будем описывать некоторой эффективной скоростью ионизации $W(t)$, зависящей только от времени. Будем учитывать также двухчастичную электрон-ионную диссоциативную рекомбинацию с эффективным коэффициентом a . Температура среды считается постоянной за счет большого количества инертного газа, используемого в эксперименте в качестве термостата. Диэлектрическая проницаемость газовой смеси $\epsilon = 1$. Поскольку диаметр зонда мал по сравнению с его длиной, задачу о зонде можно считать пространственно одномерной.

В цилиндрической системе координат нестационарная система уравнений для концентраций ионов и электронов, а также электрического поля в окрестности зонда имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_i) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r n_i U_i) = W(t) - a n_1 n_2, \quad i = 1, 2 \quad (2.1)$$

$$n_i U_i = \text{sign}(e_i) b_i n_i E - D_i \frac{\partial}{\partial r} n_i \quad (2.2)$$

$$E = -\frac{\partial F}{\partial r}, \quad \frac{\partial}{\partial r} r \left(\frac{\partial F}{\partial r} \right) = -4\pi q, \quad q = \sum_i e_i n_i \quad (2.3)$$

$$J_s = \sum_i e_i n_i U_i + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial E}{\partial t} \quad (2.4)$$

Здесь величины n_i , e_i , $n_i U_i$, D_i , b_i — соответственно, концентрации и заряды ионов ($i = 1$, $e_1 > 0$) и электронов ($i = 2$, $e_2 < 0$), радиальные компоненты потоков этих частиц, коэффициенты диффузии и подвижности, F — электрический потенциал, E — радиальная компонента напряженности поля, q — плотность объемного заряда, J_s — плотность полного тока на зонд с учетом тока смещения (последнее слагаемое в правой части соотношения (2.4)). Очевидно, что ток смещения в этой задаче необходимо учитывать ввиду нестационарности распределений концентраций заря-

женных частиц в окрестности зонда при развитии процесса ионизации. Величины $W(t)$, a представляют собой полученную в результате обработки экспериментальных измерений эффективную скорость объемной реакции ионизации и задаваемую по литературным данным константу скорости объемной электрон-ионной диссоциативной рекомбинации.

Граничные условия на поверхности зонда ($r = R_p$):

$$F(R_p, t) = F_p \tag{2.5}$$

$$n_i(R_p, t) = 0 \tag{2.6}$$

$$U_i(R_p, t) = 0 \tag{2.7}$$

Здесь (2.6) и (2.7) – граничные условия для проводящего и изолированного зонда соответственно, $i = 1, 2$.

Условия вдали от зонда соответствуют невозмущенной зондом плазме и отсутствию внешних электрических полей и токов:

$$\frac{\partial n_i}{\partial r} \rightarrow 0, \quad F \rightarrow 0, \quad r \rightarrow \infty, \quad i = 1, 2 \tag{2.8}$$

В начальный момент после скачка температуры во всем объеме плазмы нет заряженных частиц:

$$n_i(r, 0) = 0, \quad i = 1, 2 \tag{2.9}$$

Решение задачи (2.1)–(2.9) позволяет определить нестационарные распределения концентраций ионов и электронов, электрического потенциала и напряженности поля в окрестности зонда и найти плотность электрического тока на зонд. Последнюю, после умножения на площадь поверхности зонда, можно сравнить с экспериментально измеренным зондовым током.

В невозмущенной зондом области нестационарная квазинейтральная концентрация заряженных частиц n определяется уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t} n = W(t) - an^2 \tag{2.10}$$

Задача (2.1)–(2.9) решалась численно по неявной по времени разностной схеме с использованием итерационной процедуры для разрешения нелинейностей и матричной прогонки. Вблизи поверхности зонда в области больших градиентов искомых параметров производилось сгущение шагов сетки.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Эксперименты и расчеты проводились в широком диапазоне параметров для различных по составу газовых смесей. В экспериментах одновременно применялись зонды с проводящей и изолированной поверхностью. По измеренному временному профилю полного тока на проводящий зонд для каждой смеси рассчитывался временной профиль $W(t)$. Для этого использовалась методика [1, 4–6], в которой на основе многочисленных экспериментальных данных при помощи численного моделирования найдена аппроксимационная зависимость эффективной скорости ионизации $W(t)$ от полного тока на проводящий зонд, справедливая при всех t , кроме самых поздних стадий процесса [1]:

$$W(t) = 2.9 \times 10^{21} S^{-1.33} F_p^{-0.8} I_s^{1.33} \tag{3.1}$$

Входящие в (3.1) величины записаны здесь в размерном виде: площадь поверхности зонда S – в см^2 , абсолютное значение потенциала зонда F_p – в В, полный ток на зонд I_s – в А, скорость ионизации W – в $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$. Соотношение (3.1) имеет место для ситуации, когда от опыта к опыту изменяется главным образом скорость ионизации, а остальные параметры плазмы (подвижность ионов, температура, давление и т.д.) меняются в относительно узком диапазоне (типа того, что указан на рис. 1, 2). Задача о зонде (2.1)–(2.9) решалась с использованием (3.1) на основе данных, полученных из эксперимента.

Это решение дает возможность понять, почему при отрицательном потенциале зонда профиль тока смещения на изолированный зонд подобен профилю $W(t)$ (и, в свою очередь, профилю излучения радикала OH^\cdot).

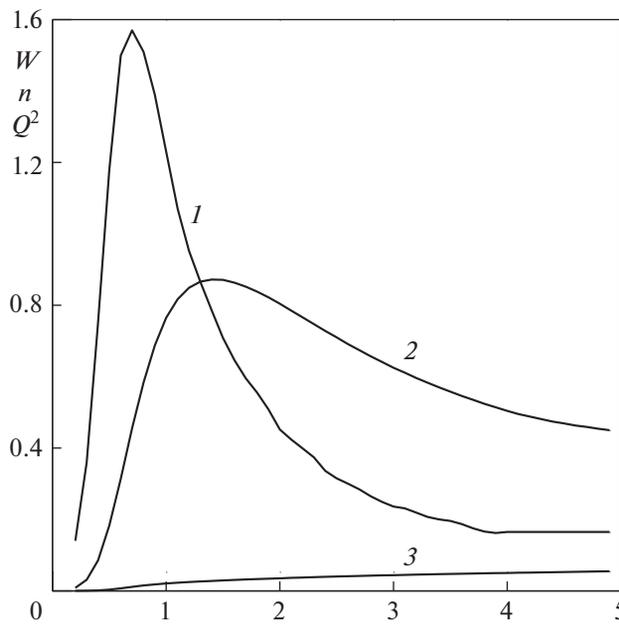


Рис. 3. Рассчитанные временные профили: 1 – эффективная скорость ионизации W , 2 – концентрация электронов в квазинейтральной области вдали от зонда n_2 , 3 – полный объемный заряд Q поперечного сечения возмущенной зондом области.

На рис. 3 представлены эффективная скорость ионизации $W(t)$ для одной из исследованных газовых смесей, содержащей *n*-гексан, и соответствующие этой скорости временной профиль концентрации электронов в квазинейтральной области вдали от зонда n_2 , а также зависимость от времени полного объемного заряда Q поперечного к зонду сечения возмущенной зондом области. Время задержки воспламенения (период индукции, когда ток практически не регистрируется) на рис. 3, 4 опущено. Кривые представлены в безразмерных переменных. Концентрация электронов отнесена к $n_0 = (w_0/a_0)^{-0.5}$, где $w_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, $a_0 = 6 \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, скорость ионизации – к величине w_0 , заряд – к en_0 , (e – абсолютная величина заряда электрона), время – к характерному времени развития ионизационного процесса $t_{ch} = (w_0 a_0)^{-0.5}$. Видно, что максимумы скорости ионизации и концентрации электронов довольно значительно разнесены во времени.

На рис. 4 показаны временные профили плотности тока смещения на изолированный зонд (1) и плотности токов на проводящий зонд: тока смещения (2), тока проводимости (3) и полного тока (штриховая кривая 4). Плотности токов отнесены к $j_0 = kT_0 b_0 n_0 / R_0$, где k – постоянная Больцмана, величины с нулевым индексом соответствуют характерным значениям температуры, подвижности ионов и длины. В качестве последней берется величина, значительно превышающая размер области возмущения плазмы зондом, при этом достигается высокая точность выполнения граничного условия задачи (2.8). В данном случае характерная длина R_0 в 40 раз больше радиуса зонда.

Из рисунков хорошо видно, что качественное поведение профилей тока смещения на изолированный зонд и скорости ионизации аналогично, а их экстремумы достаточно точно совпадают по времени. Кроме того, в рассматриваемой нестационарной задаче ток проводимости на отрицательно заряженный проводящий зонд в области максимума скорости значительно меньше по абсолютной величине тока смещения.

На рис. 5 и 6 для одного из моментов времени вблизи максимума $W(t)$ показаны пространственные распределения безразмерных концентраций заряженных частиц, напряженности электрического поля и потенциала в окрестности поверхности изолированного зонда. Потенциал отнесен к тепловому kT_0/e , поле – к kT_0/eR_0 . Изменение масштаба у некоторых безразмерных переменных указано в подрисуночных подписях. Видно, что вблизи зонда объемный заряд среды образуют положительные ионы, концентрация электронов там пренебрежительно мала. Практически все рождающиеся в реакции хемоионизации электроны уходят из этой области под действием электрического поля (приложенного и поля, которое индуцировано образовавшимся объемным зарядом). Поэтому в уравнении (2.1) для концентрации ионов основными являются

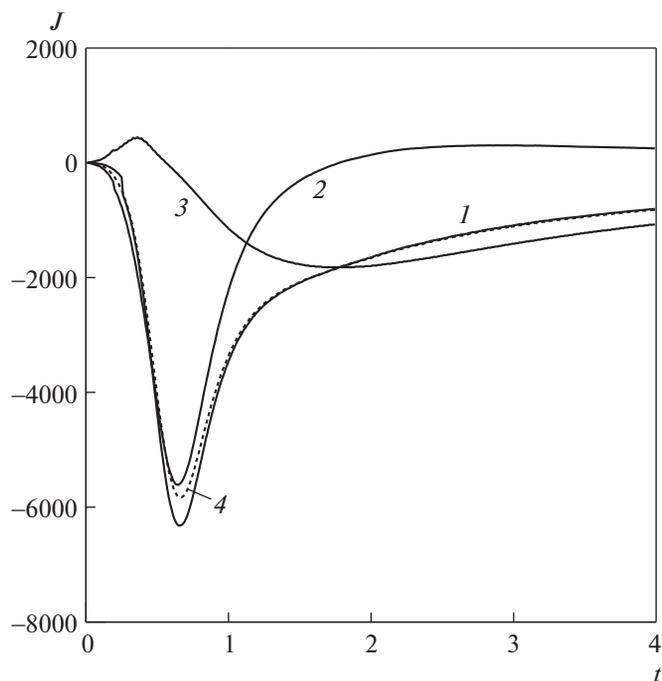


Рис. 4. Рассчитанные временные профили плотностей токов: 1 – ток смещения на изолированный зонд; на проводящий зонд: 2 – ток смещения, 3 – ток проводимости, 4 –полный ток (штриховая линия).

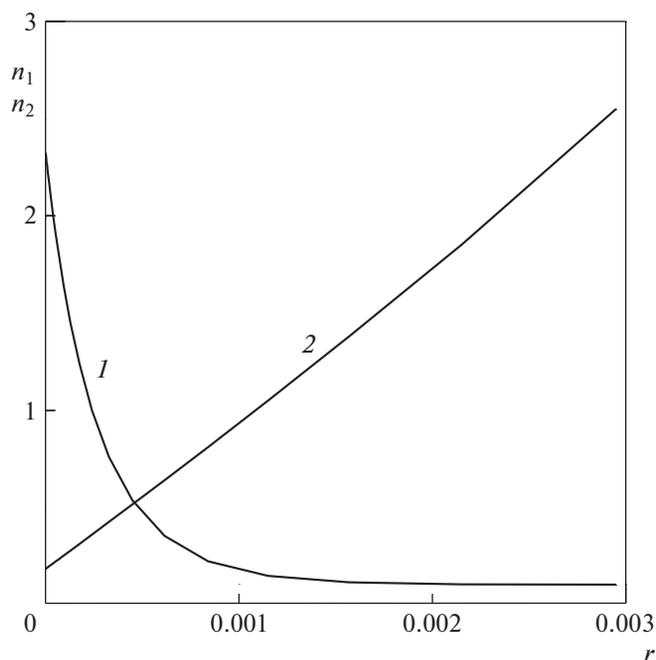


Рис. 5. Пространственные распределения в окрестности поверхности изолированного зонда безразмерных концентраций заряженных частиц: 1 – ионов n_1 ($\times 0.1$), 2 – электронов n_2 ($\times 10000$).

первые слагаемые в левой и правой частях. Поскольку в приближении электрогидродинамики [7] зависимость напряженности поля от времени является неявной, с помощью уравнения Пуассона (2.3) можно видеть, почему при отрицательных потенциалах зонда ток смещения, обусловленный изменением со временем объемного заряда в окрестности зонда, повторяет временное поведение скорости ионизации. При положительных потенциалах полный ток на проводящий зонд определяется, в основном, током проводимости и имеет место подобие временных профилей тока и невозмущенной концентрации электронов вдали от зонда.

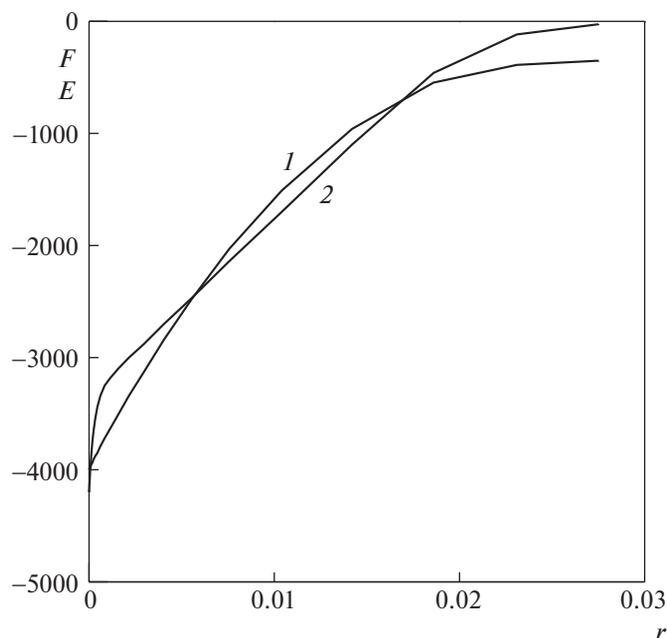


Рис. 6. Пространственные распределения в окрестности поверхности изолированного зонда безразмерных потенциала и напряженности электрического поля: 1 – $F (\times 100)$, 2 – E .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что такой сравнительно простой инструмент, как отрицательно заряженный электрический зонд, можно эффективно использовать для получения информации о развитии химических процессов в высокотемпературных неравновесных газовых смесях сложного состава, возникающих, например, при горении углеводородов. Установлено, что можно с достаточной точностью по измеряемому току смещения на зонд с изолированной поверхностью определять такой важный параметр при построении модели горения, как время задержки воспламенения после внезапного повышения температуры.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-01-00056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Власов П.А., Карасевич Ю.К., Панкратьева И.Л., Полянский В.А. Методы исследования кинетики ионизации в ударных волнах. // Физическо-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. www.chemphys.edu.ru/pdf/2008-12-25-001.pdf.
2. Agafonov G.L., Mikhailov D.I., Smirnov V.N., Tereza A.M., Vlasov P.A., Zhiltsova I.V. Shock tube and modeling study of chemical ionization in the oxidation of acetylene and methane mixtures. // Combustion Science and Technology. 2016. 188: 11–12. P. 1815–1830.
3. Vlasov P.A., Zhiltsova I.V., Smirnov V.N., Tereza A.M., Agafonov G.L., Mikhailov D.I. Chemical ionization of *n*-hexane, acetylene, and methane behind reflected shock waves // Combustion Science and Technology. 2018. 190:1. P. 57–81.
4. Aravin G.S., Karasevich Yu.K., Vlasov P.A., Pankrat'eva I.L., Polyanskii V.A. Use of electric probes for studying the parameters of a dense unsteady plasma with chemical reaction // Pros. of XV-th Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases. Minsk. 1981. P. 957.
5. Аравин Г.С., Власов П.А., Карасевич Ю.К., Маколкин Е.В., Панкратьева И.Л., Полянский В.А. Зондовый метод диагностики в плотной нестационарной покоящейся плазме при наличии неравновесных химических процессов / В кн.: Химические реакции в неравновесной плазме. М.: Наука, 1983. С. 70–89.
6. Vlasov P.A. Probe methods of diagnostics of chemically reacting dense plasma // In Ovsyannikov A.A. and Zhukov M.F. (Ed.) Plasma Diagnostics. 2000. Cambridge International Science Publishing. CISP. Chapter 12. P. 299–337.
7. Гогосов В.В., Полянский В.А., Семенова И.П., Якубенко А.Е. Уравнения электродинамики и коэффициенты переноса в сильном электрическом поле. // Изв. АН СССР. МЖГ. 1969. № 2. С. 31–45.