

УДК 536.244:544.45

РЕКОМБИНАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ НАГРЕВА ПРИМЕСНЫХ МИКРОЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ ИНИЦИИРОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

© 2023 г. В. В. Шумова^{1, 2*}, Д. Н. Поляков¹, Л. М. Василяк¹

¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: shumova@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023;

после доработки 14.03.2023;

принята в печать 20.03.2023

Проведен анализ вклада от рекомбинации радикалов на поверхности примесной микрочастицы, находящейся в реагирующей смеси водород/кислород/аргон либо пропан/кислород/аргон, в нагрев микрочастицы. Проведена оценка возможного ускорения воспламенения от точечного очага в виде нагретой микрочастицы при температурах 800–1100 К в условиях, при которых наблюдается уменьшение задержек воспламенения в экспериментах в ударных трубах и установках быстрого сжатия. Показано, что в зависимости от размера микрочастицы и концентрации радикалов в смеси рекомбинационный нагрев микрочастицы на ранних стадиях горения может составлять от десятка до сотни градусов. Это может приводить к уменьшению задержки воспламенения в несколько раз. Предложенный механизм может быть рассмотрен как одна из возможностей устранения расхождения между экспериментально наблюдаемыми и рассчитываемыми с помощью детального кинетического механизма задержками воспламенения в указанных условиях.

Ключевые слова: микрочастица, рекомбинация на поверхности, нагрев микрочастицы, задержка воспламенения, теплопроводность.

DOI: 10.31857/S0207401X23080095, EDN: IGYYP

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие моделей горения смесей, содержащих водород и различные углеводороды, имеет важное значение для разработки современных энергетических устройств и решения проблем водородной безопасности [1, 2]. Микрочастицы широко распространены в качестве участников процессов горения, влияющих на скорость химических реакций в двигателях и химических реакторах, и могут представлять собой как распыляемое топливо, так и катализатор [3], а также продукты сгорания [4] и примесные микрочастицы атмосферного воздуха. Роль частиц малого размера в процессах горения обсуждается широким кругом исследователей [3–18]. Этот интерес вызван несоответствием между результатами моделирования с помощью детального кинетического механизма (ДКМ) характеристик низкотемпературного (при $T < 1100$ К) горения газовых топлив и экспериментальными наблюдениями [4, 6–18].

Одной из основных причин такого расхождения в настоящее время считается не столько несовершенство детальных кинетических механизмов, сколько практически неизбежное присутствие в эксперименте трудно контролируемого количества примесей, стимулирующих более раннее возникновение самовоспламенения. Ряд исследователей рассматривают примеси (либо стенки) в качестве источника химически активных частиц, ускоряющих воспламенение гомогенно в объеме [11, 14]. Другие анализируют тепловые эффекты сгорания самих микрочастиц [8, 9], которые становятся центрами очагового воспламенения и дальнейшего дефлаграционного распространения пламени от очага, впервые рассмотренного в работе [6].

Цель данной работы состояла в том, чтобы рассмотреть возможность уменьшения задержки воспламенения реагирующей газовой смеси в результате нагрева находящейся в ее объеме микрочастицы. При этом микрочастица предполагается химически нереагирующей, а источником нагрева

является рекомбинация на ее поверхности радикалов, образовавшихся в объеме реагирующего газа.

Задача о нагреве поверхности микрочастицы, находящейся в реакционноспособной среде, в последние годы решалась в связи с исследованиями комплексной плазмы газовых разрядов (см. обзор [19]). В работе [20] было показано, что помимо процессов рекомбинации заряженных частиц плазмы (ионов и электронов) существенный вклад в нагрев микрочастиц может вносить тушение на их поверхности электронного возбуждения электронейтральных атомов (в основном — метастабильных). В данной работе эта модель применена к условиям, типичным для задач исследования воспламенения горючих смесей с целью анализа возможности его инициирования вследствие нагрева примесной микрочастицы из-за рекомбинации на ее поверхности радикалов. В работе ставилась задача ответить на следующие вопросы: может ли рекомбинация радикалов на микрочастице на начальных стадиях воспламенения привести к такому разогреву, которого будет достаточно для того, чтобы можно было рассматривать такую микрочастицу как потенциальный очаг воспламенения, и как величина разогрева связана с параметрами микрочастиц и газовых смесей?

2. МОДЕЛЬ БАЛАНСА ЭНЕРГИИ МИКРОЧАСТИЦЫ

Следуя изложенному в работе [20], рассмотрим изменение температуры поверхности микрочастицы, T_p , в результате конкуренции процессов подвода энергии к ней за счет рекомбинации радикалов и охлаждения за счет уноса тепла нейтральными атомами, пренебрегая радиационным охлаждением микрочастицы и ее нагревом вследствие поглощения излучения нагретого газа. Процесс теплопередачи от микрочастицы к газу при давлении ≈ 1 атм и температуре порядка 1000 К происходит в режиме сплошной среды. В предположении не слишком большой разницы ΔT между температурой газа T_g и температурой микрочастицы T_p поток энергии Γ_r от микрочастицы к газу определяется как [21]

$$\Gamma_r = 4\pi a k_g (T_p - T_g), \quad (1)$$

где a — радиус микрочастицы, k_g — коэффициент теплопроводности газа. При условии, что концентрации возбужденных атомов малы, поток энергии вследствие рекомбинации радикалов, Γ_r , из газа к поверхности микрочастицы передается в виде суммы потоков радикалов:

$$\Gamma_r = \pi a^2 \sum_i n_i v_i \Delta H_i^r, \quad (2)$$

где n_i — концентрация, $v_i = (8k_B T_g / \pi m_i)^{0.5}$ — средняя тепловая скорость радикала с массой m_i , ΔH_i^r — энергия рекомбинации радикалов сорта i , k_B — постоянная Больцмана. Предполагается, что на поверхности микрочастицы происходит полная аккомодация энергии рекомбинации радикалов. Из равенства потоков энергии (1) и (2) определяется нагрев микрочастицы $\Delta T = T_p - T_g$ при условии, что известен состав реагирующей смеси. Рассмотренная модель справедлива в предположении, что в каждый момент времени температура микрочастицы соответствует составу смеси. Применительно к процессу воспламенения это означает, что теплоемкость микрочастицы пренебрежимо мала и время ее разогрева/охлаждения существенно меньше характерного времени изменения концентраций радикалов n_i . Отметим также, что модель не учитывает изменение n_i в результате рекомбинации на микрочастице, что справедливо, если диффузия радикалов к поверхности микрочастицы из объема смеси происходит достаточно быстро, а микрочастица является единой.

3. ВЛИЯНИЕ НАГРЕВА МИКРОЧАСТИЦ НА ЗАДЕРЖКУ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Поскольку для расчета тепловыделения на микрочастице по формуле (2) необходимо знание состава и концентраций радикалов, присутствующих в смеси, точное решение поставленной задачи возможно только с использованием результатов ДКМ воспламенения конкретных смесей. Однако оценка разогрева может быть сделана на основе имеющихся в литературе данных. В качестве примеров смесей, на которых можно продемонстрировать работоспособность модели, мы взяли данные по воспламенению смеси пропан/кислород/аргон из работ [15, 22] и смеси водород/кислород/аргон из [18] за отраженными ударными волнами (ОУВ). Необходимые данные по теплопроводности газов взяты из работы [23], а теплопроводность смеси рассчитана по формуле, приведенной в [24].

Поскольку скорость различных радикалов в смеси зависит от их массы, основной вклад в рекомбинацию и, следовательно, в нагрев микрочастицы вносят радикалы Н, скорость которых в несколько раз превышает скорости других радикалов. Для целей нашей задачи мы учли только рекомбинацию этих радикалов; значения энергии рекомбинации радикалов, ΔH_H^r , были взяты равными 90 и 100 ккал/моль в смесях $C_3H_8/O_2/Ar$ и $H_2/O_2/Ar$ соответственно. Предполагалось, что воспламенение смеси происходит при температуре, равной T_p в очаге, образованном микрочасти-

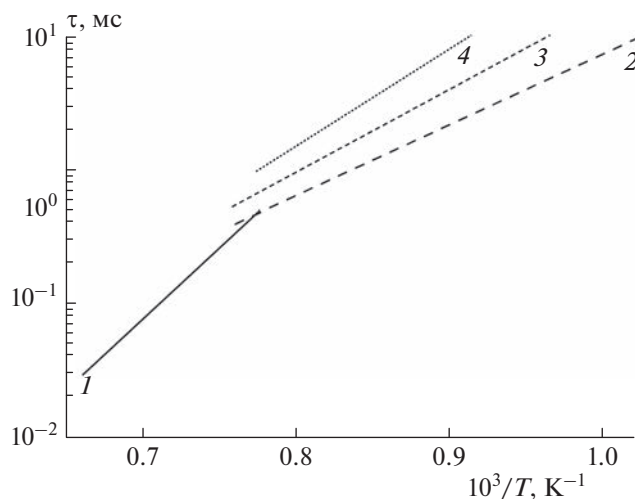


Рис. 1. Задержки воспламенения смеси 0.8% C_3H_8 –8% O_2 –Ar при давлении за ОУВ 5 атм: 1 – интерполяция экспериментальных данных из [22]; 2 – интерполяция экспериментальных данных из [15]; 3 и 4 – интерполяции экспериментальных данных из [15], пересчитанные в предположении, что воспламенение происходит при $[H] = 20$ ppm и температуре T_p частиц с радиусами 10 (3) и 20 мкм (4) соответственно.

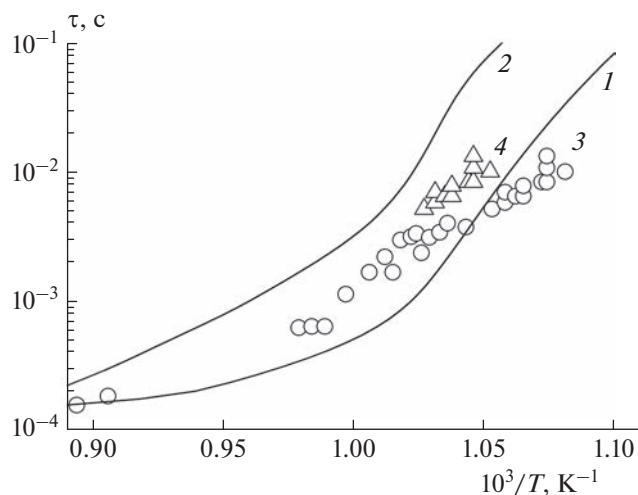


Рис. 2. Задержки воспламенения в смеси 4% H_2 –2% O_2 –Ar при давлении за ОУВ 3.6 атм: 1 и 2 – результаты моделирования с использованием различных ДКМ [4]; 3 (O) – экспериментальные данные из [18]; 4 (Δ) – данные из работы [18] при температурах ниже 950 K, пересчитанные в предположении, что воспламенение происходит при $[H] = 10$ ppm и температуре T_p частиц радиусом 10 мкм.

цей. Задержки воспламенения, отнесенные к T_g авторами работ [15, 22, 18], в данной статье отнесены к температуре микрочастиц T_p .

Результаты пересчета задержки воспламенения в смесях 0.8% C_3H_8 –8% O_2 –Ar и 4% H_2 –2% O_2 –Ar с учетом нагрева микрочастиц различного радиуса приведены на рис. 1 и 2 в предположении, что концентрация радикалов H равна 20 и 10 ppm соответственно. Из данных, приведенных на рис. 1, можно сделать вывод, что наблюдаемое в работе [15] ускорение воспламенения в смеси 0.8% C_3H_8 –8% O_2 –Ar при низких температурах по сравнению с высокотемпературными данными [22] можно объяснить наличием примесей микрочастиц размером около 20 мкм. Аналогично из рис. 2 для смеси 4% H_2 –2% O_2 –Ar видно, что пересчет данных по задержкам воспламенения при температуре ниже 950 K на температуру поверхности микрочастиц радиусом 10 мкм может существенно улучшить согласие низко- и высокотемпературных измерений значений задержек, полученных в работе [18], а также соответствие этих данных результатам моделирования по различным ДКМ, представленным в работе [4].

Величина нагрева микрочастицы в рамках предложенной модели, пропорциональна произведению концентрации рекомбинирующих радикалов и радиуса микрочастицы. В смеси 0.8% C_3H_8 –8% O_2 –Ar нагрев составил 0.2–3.5 K

на 1 ppm H и 1 мкм радиуса микрочастицы, а в смеси 4% H_2 –2% O_2 –Ar – около 0.25 K на 1 ppm H и 1 мкм в соответствующих температурных диапазонах (см. рис. 1 и 2). Данная величина сопоставима с нагревом микрочастиц в плазме положительного столба тлеющего разряда в неоне при низких давлениях: 20–100 Па за счет тушения возбуждения метастабильных атомов [20]. Несмотря на небольшую величину нагрева ΔT , соответствующее ей изменение условий воспламенения может играть весьма существенную роль в водород-содержащих смесях, например в смеси H_2 /воздух [12, 13]. Отметим, что в работе [25] снижение низкотемпературных задержек воспламенения в смеси метан/воздух также было связано авторами с наличием примесных микрочастиц.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как можно видеть из представленных результатов, с увеличением радиуса микрочастицы ее нагрев возрастает, и, следовательно, присутствие микрочастицы большего радиуса может привести к более раннему воспламенению смеси. Наличием в реагирующей смеси микрочастиц различного размера можно объяснить разброс экспериментально наблюдаемых задержек воспламенения.

Следует отметить, что источником ускорения воспламенения в рамках модели является внутренняя энергия нагретого газа, а не микрочасти-

цы. Эффект достигается за счет перераспределения энергии рекомбинации из объема газа на поверхность микрочастицы, что приводит к выигрышу в объемной плотности этой энергии около поверхности микрочастицы.

Поскольку тепловыделение на микрочастице связано с концентрацией водорода вблизи ее поверхности, $[H]$ является параметром модели. В наших расчетах мы взяли $[H] = 10\text{--}20$ ppm, однако можно предположить, что эта величина может варьироваться в широком диапазоне в зависимости от времени, прошедшего с начала реакции. При более низких значениях $[H]$ вклад рекомбинационного механизма может проявиться на более поздних стадиях, и задержка воспламенения будет соответствовать более низкой температуре $T_g < T < T_p$. Заметим, что концентрация легких радикалов H может существенно возрастать в областях турбулентности.

Отметим также, что мы проанализировали модель разогрева уединенной частицы, однако в случае достижения некой концентрации примесных микрочастиц возможно проявление их коллективного влияния. В частности, известно явление кластеризации микрочастиц в газовых потоках [26], при котором происходит локальное значительное повышение концентрации микрочастиц в областях турбулентности, в результате которого изменяются условия их теплообмена с окружающим газом, и температура как микрочастиц, так и газа внутри облака микрочастиц будет превышать значения, полученные в данной модели для уединенной микрочастицы. Из процессов, могущих оказать влияние на температуру микрочастиц в реагирующей смеси, но не учтенных в данной модели, следует упомянуть процессы радиационного охлаждения, которые обычно играют роль при низком давлении, например в аэрозольных слоях ионосферы [27, 28], и процессы нагрева с учетом возбужденных частиц, например атомов [29].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью работы было продемонстрировать возможность рекомбинационного повышения температуры микрочастицы на стадии индукции воспламенения. Предложенный рекомбинационный механизм разогрева микрочастицы может быть одной из возможных причин расхождения данных низко- и высокотемпературных измерений задержек воспламенения в смесях водорода (углеводородов) с кислородом, получаемых в ударных трубах и установках быстрого сжатия. Поскольку микрочастицы неконтролируемых примесей мо-

гут окисляться либо вступать в другие реакции (в том числе экзотермические) в исследуемых смесях, в результате которых температура поверхности будет выше температуры газа, рассмотренный механизм может быть не единственной причиной ускорения воспламенения. Более детальное моделирование процесса взаимодействия микрочастицы с реагирующим газом на начальной стадии воспламенения с учетом кинетики наработки радикалов в конкретных смесях может позволить более точно и всесторонне проанализировать рассматриваемое явление.

Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 075-01129-23-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Griffiths J.F. Flame and combustion. L.: Routledge, 2019.
2. Moriarty P., Honnery M. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. № 12. P. 1616.
3. Трошин К.Я., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 5. С. 51.
4. Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 2. С. 35.
5. Иванов М.Ф., Киверин А.Д., Либерман М.А. // ЖЭТФ. 2015. Т. 148. Вып. 1. С. 190.
6. Medvedev S.P., Agafonov G.L., Khomik S.V., Gelfand B.E. // Combust. and Flame. 2010. V. 157. № 7. P. 1436.
7. Агафонов Г.Л., Тереза А.М. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 2. С. 49.
8. Пенязьков О.Г., Силенков М.А., Шушков С.В. // Инж.-физ. журн. 2013. Т. 86. № 3. С. 503.
9. Тропин Д.А., Фёдоров А.В., Пенязьков О.Г., Лещевич В.В. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 11.
10. Schönborn A., Sayad P., Konnov A. A., Klingmann J. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 23. P. 12166.
11. Urzay J., Kseib N., Davidson D. F., Iaccarino G., Hanson R. // Combust. and Flame. 2014. V. 161. № 1. P. 1.
12. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Бетев А.С., Медведев С.П., Хомик С.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 66.
13. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К., Бетев А.С., Медведев С.П., Хомик С.В., Черепанова Т.Т. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 1.
14. Linteris G.T., Babushok V.I. // Proc. Combust. Institute. 2009. V. 32. № 2. P. 2535.
15. Cadman Ph., Thomas G.O., Butler Ph. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5411.
16. Herzler J., Jerig L., Roth P. // Combust. Sci. Technol. 2004. V. 176. Issue 10. P. 1627.
17. Davidson D.F., Herbon J.T., Horning D.C., Hanson R.K. // Intern. J. Chem. Kinet. 2001. V. 33. № 12. P. 775.

18. *Pang G.A., Davidson D.F., Hanson R.K.* // Proc. 32d Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh, PA: The Combust. Inst., 2009. P. 181.
19. *Pustynnik M.Y., Pikalev A.A., Zobnin A.V. et al.* // Contribut. Plasma Phys. 2021. V. 61. № 10. P. e202100126.
20. *Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 10. С. 2.
21. *Liu F., Daun K.J., Snelling D.R., Smallwood G.J.* // Appl. Phys. B. 2006. V. 83. P. 355.
22. *Burcat A., Lifshitz A., Sheller K., Skinner G.B.* // Proc. 13th Sympos. (Internat.) on Combust. Pittsburgh, PA: The Combust. Inst., 1971. P. 745.
23. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физмалит, 1963.
24. *Mason E.A., Saxena S.C.* // Phys. Fluids. 1958. V. 1. № 5. P. 361.
25. *Leschevich V.V., Martynenko V.V., Penyazkov O.G., Sevrouk K.L., Shabunya S.I.* // Shock Waves. 2016. V. 26. P. 657.
26. *Вараксин А.Ю.* // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 5. С. 777.
27. *Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 33.
28. *Голубков Г.В., Арделян Н.В., Бычков В.Л., Космачевский К.В.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 7. С. 65.
29. *Шумова В.В., Поляков Д.Н., Василяк Л.М.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 70.