

УДК 621.43.056+519.6

В.А. БОГУСЛАЕВ¹, А.И. ДОЛМАТОВ², Д.А. ДОЛМАТОВ²,
А.В. КУКУРУДЗА², М. ХАДЖИВАНД²¹ ОАО «Мотор Сич», Украина² Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ МЕДЛЕННЫМИ РЕАКЦИЯМИ
В ГЕКСАНО-КИСЛОРОДНОМ ПЛАМЕНИ**

Статья посвящена исследованию влияния электрического разряда на кинетику горения при высокой степени разветвленности и большом количестве реакций. Описаны проблемы неопределенности влияния прямого электрохимического воздействия на пламя в среде с большим количеством одновременно протекающих подобных реакций. На базе результатов математического моделирования электрохимического кислородного горения гексана предложен метод увеличения вероятности ударной диссоциации и/или ионизации углеводородных соединений со средними углеродными числами. Описано влияние воздействия на поток комбинации предпламенных и внутривламенных разрядов.

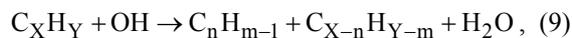
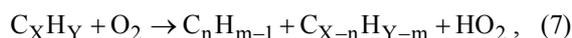
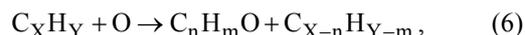
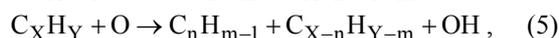
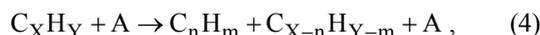
Ключевые слова: скорость реакции, разветвленная схема, свободный радикал, транспортное сечение, ударная диссоциация/ионизация

**Основы моделирования
электрохимических пламен**

Использование в авиационной и наземной технике процессов, основанных на стабилизации, ускорении и преобразовании пламени с помощью внешнего электрического поля или газового электрического разряда [1, 2, 3], в среднесрочной перспективе обещающее стать одним из приоритетных направлений повышения характеристик газотурбинных двигателей и установок, для успешного практического применения требует досконального понимания сложных физико-химических процессов, протекающих в реагирующей среде под электромагнитным воздействием. В частности, важнейшей задачей теории электрохимического горения является прогнозирование воздействия разряда на кинетическую схему горения и обусловленного этим воздействием дополнительного производства активных частиц (или, напротив, снижения генерации определенных веществ), в итоге определяющее возможность использования разрядов определенного типа для эффективного управления параметрами процесса.

Известно, что как для иерархических линейных, так и для разветвленных многокомпонентных кинетических схем итоговыми скоростьопределяющими являются медленные реакции [4, 5], в том числе реакции первичного расщепления ковалентных неполярных (в особенности кратных, [5]) и ковалентных слабо поляризованных связей. К последнему классу относятся реакции расщепления тяжелых углеводородных соединений по углерод-

углеродной связи и реакции отрыва атома водорода в результате кислородной, гидроксильной либо органической атаки на углеводородную молекулу либо радикал. Механизмы таких процессов в общем виде выражаются следующими реакциями:

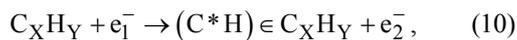


где реакции (5), (7) и (9) относятся к смешанному типу, поскольку при их протекании наблюдается одновременно дробление углеродной цепочки и отщепление атома водорода.

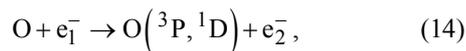
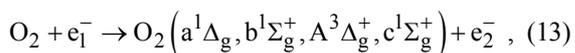
Скорости реакций расщепления как первичных углеводородных молекул, так и частично расщепленных радикалов весьма невысоки практически для всего ряда газообразных и жидких углеводородов.

Например, при 1800 К константа скорости кислородной атомарной атаки на молекулу этана равна $1,496 \cdot 10^7$ м³/моль·с; гидроксильной атаки – $1,834 \cdot 10^8$ м³/моль·с, что при мольных долях атомарного кислорода порядка 10^{-6} и гидроксила $10^{-5} - 10^{-4}$ приводит к сравнительно медленному горению топ-

лива. Важным способом увеличения скорости горения является воздействие на частицы топлива и кислорода свободными электронами разряда, что приводит к увеличению скорости медленных реакций одновременно по двум механизмам. Во-первых, при взаимодействии высокоэнергетического электрона с тяжелой частицей – мишенью разрушение углеродной цепи по трехстадийному механизму, включающему возбуждение углерод – водородной связи с последующей трансгрессией возбуждения на углерод – углеродную связи и финальную диссоциацию:



Во-вторых, происходит возбуждение электронным ударом частиц – окислителей, в первую очередь молекулярного и атомарного кислорода:



вследствие чего существенно повышается химическая активность частиц и, следовательно, скорость реакций кислородной атаки резко возрастает. Дополнительным фактором, увеличивающим скорость кислородных атак из механизма (1) – (9), при этом является увеличение концентрации промежуточных алкильных радикалов вследствие механизма (10) – (12). Кроме того, при достаточно высокой энергии электронов разряда (в особенности при повышенных давлениях, [6]) может наблюдаться ударная ионизация некоторых реагентов, что скачкообразно увеличивает скорость окисления углеводородов на всех стадиях, включая медленные стадии первичного расщепления.

В настоящей работе рассматривается увеличение скорости медленных реакций первичного расщепления углеводородов по механизмам (1) – (9) при горении стехиометрической смеси гексана с кислородом под воздействием периодических разрядов. Исследуется влияние частоты разряда и возможности увеличить скорость горения путем предварительного разрядного воздействия на окислитель до подачи в реакционную зону.

Влияние частоты возбуждающего разряда на скорость медленных реакций

Рассмотренный выше механизм интенсификации горения при помощи электрического разряда требует детального изучения и большого количества

как численных, так и натуральных экспериментов вследствие существования в реакционной зоне большого количества конкурирующих реакций с близкими значениями констант скорости и подобными механизмами. При воздушном горении кинетическая картина еще более усложняется вследствие высокой мольной доли молекулярного азота. При размещении разряда в теле пламени в качестве частицы-мишени, вообще говоря, может выступить любой из присутствующих в реакционной зоне реагентов, причем вероятность контакта, очевидно, в целом пропорциональна мольным долям соответствующих компонент [7].

В качестве объекта исследования выбрано гексано-кислородное стехиометрическое изобарное пламя при 3 атм. Проведено численное моделирование электрохимических процессов при расположении разрядника в зонах с различной температурой и концентрацией активных веществ, при этом максимальное напряжение разряда составляло 50 кВ при толщине створа менее 2 мм. Позиционирование разряда выполнено по температуре среды, без учета топологии факела пламени и распределения активных частиц, в зонах со средней температурой 1500, 1800 и 2100 К. Математическая модель состоит из уравнений движения вязкой сжимаемой турбулентной сплошной среды (скорость течения постоянна и равна 50 м/с), уравнений двухпараметрической модели турбулентности, уравнений Максвелла и модели определения транспортного сечения мишени в электрохимической реакции с учетом поправки для переменных полей [6]. При расчетах использовался программный пакет высокого уровня для высокопроизводительных систем. Результаты исследования влияния частоты разряда и температуры среды на скорости медленных реакций на примере атомарной кислородной и гидроксильной атак представлены на рис. 1, 2, при этом генеральный баланс реакций составлен с учетом различимости алкильных радикалов.

Как нетрудно видеть из сравнительного анализа рис. 1, 2, в целом электрический разряд оказывает значительно более ярко выраженное воздействие на механизмы кислородной атаки, чем на гидроксильную, что хорошо согласуется со свойствами молекулярного кислорода к ударной диссоциации в створе разряда – и, следовательно, к увеличению производства атомарного кислорода и сдвигу медианы распределения последнего по состояниям к возбужденным сериям. В первом случае наблюдается увеличение скоростей первичного расщепления углеводородов на 3 порядка (в зоне с температурой 2100 К при частоте разряда от 700 до 1000 кГц), в случае же ОН-атак скорость реакций возрастает менее чем в 12 раз по сравнению с термическим

горением. При этом максимальный эффект от электрического воздействия на поток для О-реакций наблюдается при максимальных температурах, для ОН-реакций же, напротив, при температуре среды 2100 К наблюдается слабое изменение скоростей реакций атаки во всем диапазоне рассмотренных условий течения - максимум же прироста скорости, напротив, соответствует минимальной температуре.

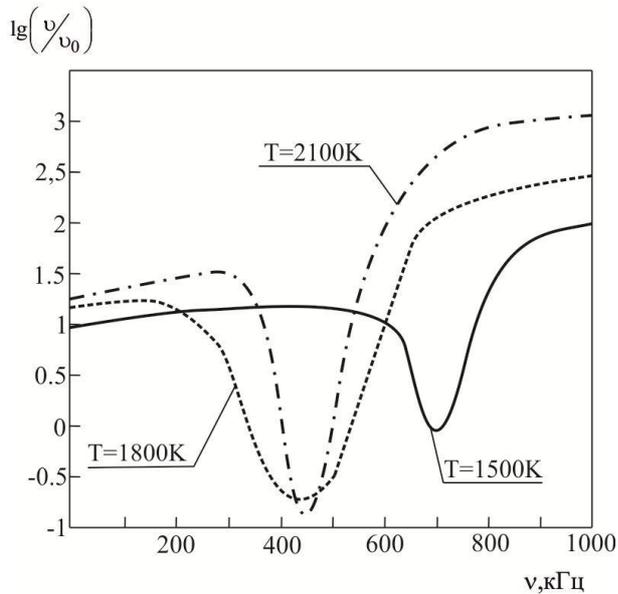


Рис. 1. Суммарная скорость О-атаки

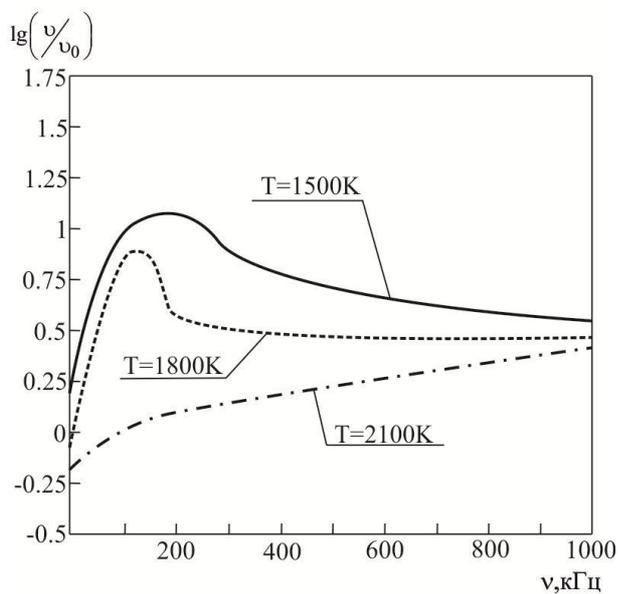


Рис. 2. Суммарная скорость ОН-атаки

Весьма интересно существование минимума прироста скорости О-атаки (и даже торможения соответствующих реакций почти в 8 раз по сравнению с термическим процессом на экстремуме, рис. 1) для всего диапазона температур, причем минимум для холодного участка пламени

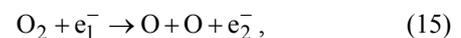
с $T=1500$ К существенно смещен по шкале частот относительно горячих участков. Очевидно, данное явление свидетельствует о наличии экстремума конкурирующих реакций, обуславливаемого варьированием размера транспортного сечения соответствующих частиц-мишеней для различных атакующих электронов, поскольку смещение означенного минимума для $T=1500$ К и совпадение для 1800 и 2100 (рис. 1) свидетельствует о невозможности объяснения эффекта исключительно распределением концентраций веществ по соответствующим зонам пламени.

Слабое влияние разряда на медленные ОН-реакции, при существенном превосходстве концентраций гидроксидов над атомарным кислородом в большинстве зон пламени, включая высокотемпературную, свидетельствует о незначительности различий в реакционной активности между основным невозбужденным и первыми триплетным и синглетным возбужденными состояниями этого радикала. Уменьшение эффекта влияния разряда с ростом температуры, очевидно, связано с ростом термической диссоциации молекул воды, чья концентрация как конечного продукта сгорания возрастает по мере прироста температуры среды.

В целях сравнения вклада роста концентраций реагентов и увеличения доли частиц в возбужденных состояниях было исследовано влияние предварительного возбуждения кислорода электрическим разрядом.

Предварительная ионизация кислорода

В соответствии с известной схемой электрохимической камеры сгорания с предварительной ионизацией [1], было проведено исследование влияния размещения в канале подачи окислителя предварительного каскада разрядников, предназначенных для возбуждения молекулярного кислорода по (13), ударной диссоциации по механизму



и возбуждения атомарного кислорода по (14), а также незначительной ионизации и генерации некоторого количества озона. При размещении разрядников вне зоны непосредственного горения вероятность того, что частицей-мишенью окажется молекулярный либо атомарный кислород, равна 1, поскольку в этом случае в теле разряда отсутствуют другие типы частиц (разумеется, не считая электронов), при этом параметры основного (внутрипламенного) разряда не изменялись. В работе также сделано допущение о достаточно близком расположении предварительного разрядника для исключе-

ния эффектов, связанных с распадом образовавшихся ионов и озона и релаксацией возбужденных состояний, но достаточно удаленных для отсутствия интерференции полей предварительного и основного разрядов. На рис. 3 представлено изменение скоростей реакций медленного расщепления при предварительном разрядном воздействии на поток.

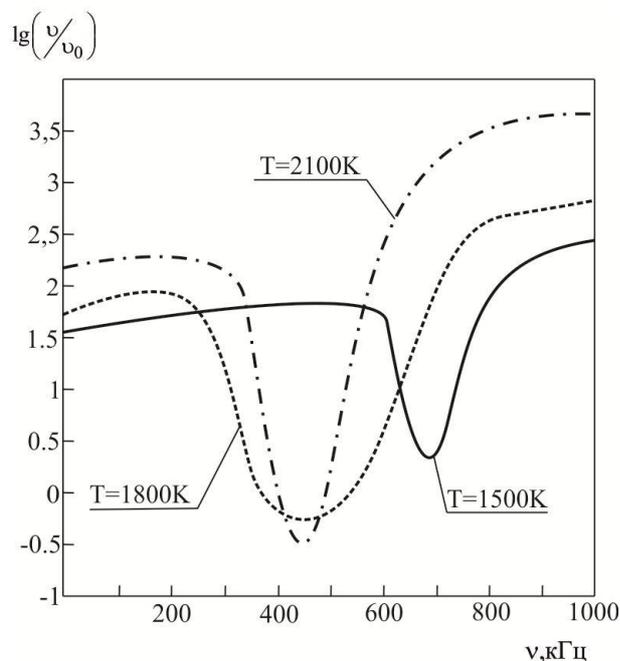


Рис. 3. Суммарная скорость О-атаки при предварительной ионизации кислорода

Очевидно, что вклад роста концентраций атомарного (в т.ч. возбужденного) кислорода при предварительном возбуждении значителен, но в целом уступает комплексному воздействию разряда в пламенной зоне и не может нивелировать эффект конкурирующих реакций, приводящий к существованию минимума скорости первичного расщепления по механизмам О-атаки.

В ходе исследований воздействия периодического электрического разряда на реагирующий по-

ток была установлена целесообразность дополнительного разрядного воздействия на окислитель до его поступления в зону горения, а также сложный характер зависимости величины прироста скорости медленных реакций первичного расщепления от параметров разряда и температуры среды. Для усовершенствования методов электрохимического управления горением необходимо дальнейшее численное исследование влияния разряда на скорость реакций различного типа с учетом возникновения блокирующих цепочек и дополнительного ветвления кинетической схемы.

Литература

1. Долматов, Д.А. Перспективные схемы авиационных камер сгорания [Текст] / Д.А. Долматов // *Авиационная техника и технология*. – 2006. – № 7 (21). – С. 36 – 43.
2. Афанасьев, В.В. Диагностика и управление устойчивостью горения электрическими полями и разрядами [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук: 05.07.05 / В.В. Афанасьев. – Казань, 2004. – 305 с.
3. Долматов, Д.А. Регулирование воздушного горения углеводородов разрядами малой длины [Текст] / Д.А. Долматов // *Вестник двигателестроения*. – 2011. – № 2. – С. 41 – 51.
4. Варнатц, Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ [Текст] / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Дибл. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 352 с.
5. Jones, W.P. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion [Text] / W.P. Jones, R.P. Lindstedt // *Combustion and Flame*. – 1988. – Vol. 73. – P. 233 – 242.
6. Райзер, Ю.П. Физика газового разряда [Текст] / Ю.П. Райзер. – Долгопрудный: Изд. Дом. Интеллект, 2009. – 736 с.
7. Surface kinetics of N and O atoms in N₂-O₂ discharges [Text] / B. Gordictz, C.M. Ferreira, J. Nahorny, D. Pagnon, M. Touzeau, and M. Vialle // *J. of Physics D: Applied Physics*. – 1996. – V. 29, № 4. – P. 1021–1031.

Поступила в редакцию 30.05.2013, рассмотрена на редколлегии 14.06.2013

Рецензент: д-р техн. наук, проф., проф. кафедры Д.Ф. Симбирский, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков.

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ КЕРУВАННЯ ПОВІЛЬНИМИ РЕАКЦІЯМИ
У ГЕКСАНО-КИСНЕВОМУ ПОЛУМ'І*****В.О. Богуслаєв, А.І. Долматов, Д.А. Долматов, А.В. Кукурудза, М. Хадживанд***

Стаття присвячена дослідженню впливу електричного розряду на кінетику горіння при високому ступені розгалуженості та великій кількості реакцій. Описано проблеми невизначеності впливу прямої електрохімічної дії на полум'я у середовищі з великим числом подібних реакцій, що відбуваються одночасно. На базі результатів математичного моделювання електрохімічного кисневого горіння гексану запропоновано метод підвищення ймовірності ударної дисоціації та/або іонізації вуглеводневих сполук з середніми вуглецевими числами. Описано дію на потік комбінації розрядів, розташованих перед та в середині полум'я.

Ключові слова: швидкість реакції, розгалужена схема, вільний радикал, транспортний розріз, ударна дисоціація/іонізація

**ELECTROCHEMICAL CONTROL OF LOW RATE
REACTIONS INTO HEXANE-OXYGEN FLAME*****V.A. Boguslaev, A.I. Dolmatov, D.A. Dolmatov, A.V. Kukurudza, M. Hajivand***

The article is dedicated to investigation of discharge impact on the reaction kinetic scheme in the domains with branched multi-way chemistry. The problems of indefinite electrochemical influence in the medium with high number of conformable reactions are described. There was proposed the method of the probability increasing for the medium carbon number radical percussive dissociation and/or ionization processes, based on numerical and analytical investigation of hexane – oxygen modeling electrochemical flame. The influence of combination of pre-flame and in-flame ionization series is described.

Key words: reaction rate, multi-way scheme, free radical, transport section, percussive dissociation/ionization

Богуслаєв Вячеслав Александрович – д-р техн. наук, проф., президент ОАО «Мотор Сич», Запорожье, Украина.

Долматов Анатолий Иванович – д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой технологии производства авиационных двигателей Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.

Долматов Дмитрий Анатольевич – канд. техн. наук, доцент кафедры теории авиационных двигателей Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: ditrihantelson@yandex.ru.

Кукурудза Андрей Васильевич – инженер 1-ой категории кафедры технологии производства авиационных двигателей Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.

Хадживанд Масуд – аспирант кафедры конструкции авиационных двигателей Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.