

УДК 533.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ СМЕСИ ПРОПИЛЕН–КИСЛОРОД–АРГОН ЗА ОТРАЖЕННОЙ УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

© 2024 г. П. В. Козлов¹, М. А. Котов^{1,2}, Г. Я. Герасимов¹,
В. Ю. Левашов^{1*}, Н. Г. Быкова¹, И. Е. Забелинский¹

¹Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 13.02.2024

После доработки 14.03.2024

Принята в печать 20.03.2024

Проведено исследование самовоспламенения стехиометрической смеси пропилен–кислород–аргон с объемным содержанием аргона 95%. Эксперименты выполнены на ударной трубе, входящей в состав экспериментального комплекса “Ударная труба” НИИ механики МГУ, в режиме за отраженной ударной волной. Проанализированы временные зависимости сигналов от пьезоэлектрического датчика давления, термоэлектрического детектора и оптической секции, настроенной на регистрацию излучения электронно-возбужденных радикалов OH^* ($\lambda = 302$ нм), CH^* ($\lambda = 427$ нм) и молекулярного углерода C_2^* ($\lambda = 553$ нм). Измерены времена задержки воспламенения, τ_{ign} , в диапазоне температур $T = 1200\text{--}2460$ К и давлений $p = 4.5\text{--}25$ атм. Полученные данные сравниваются с результатами других авторов.

Ключевые слова: пропилен, аргон, ударная труба, время задержки воспламенения, термоэлектрический детектор

DOI: 10.31857/S0207401X24080056

ВВЕДЕНИЕ

Интенсификация процесса горения углеводородных топлив в камерах сгорания энергетических установок в первую очередь определяется наличием достоверных знаний об особенностях его протекания в различных температурных условиях. Пропилен (пропен) является углеводородным газом, свойства которого играют важную роль при организации окислительного процесса. В частности, он относится к одному из основных промежуточных соединений при сгорании более крупных углеводородов [1–4]. С другой стороны, пропилен может выступать в качестве газа-ингибитора, который отводит тепло от очага возгорания [5, 6].

Несмотря на значительный прогресс в изучении процесса горения пропилена, экспериментальные исследования по изучению характеристик его воспламенения в различных экспериментальных установках, таких как ударные трубы, быстрые компрессорные машины, реакторы

струйного смешения и другие, продолжают в настоящее время [7–10]. В недавнем обзоре [11] проанализированы результаты измерения времен задержки воспламенения и скоростей распространения ламинарного пламени в предварительно перемешанных горючих смесях на основе пропилена. Тем не менее имеющиеся данные по временам задержки воспламенения пропилена ограничены и относятся к температурам ниже 1500 К.

В настоящей работе представлены результаты измерения времен задержки воспламенения в высокотемпературных пропилен-кислородных смесях, сильно разбавленных аргоном. Целью исследования является расширение существующей базы экспериментальных данных, в том числе за счет добавления нового типа данных — интенсивностей тепловых потоков, измеренных термоэлектрическим детектором в процессе самовоспламенения горючих смесей. Подобные результаты ранее были получены авторами для пропан-воздушных смесей [12]. Результаты измерений могут быть использованы для получения

новой кинетической информации и прогностических расчетов процессов, протекающих в различных камерах сгорания, поскольку пропилен является ключевым промежуточным продуктом при горении жидких углеводородных топлив, включая бензин и керосин, а также сжиженный углеводородный газ (liquefied petroleum gas). Кроме того, пропилен является важным углеводородным компонентом в пиролизном газе, образующемся при термическом разложении различных отходов и биомассы [13, 14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Ударные трубы являются традиционным инструментом для исследования различных высокотемпературных процессов в газах [15]. В данной работе эксперименты по измерению времени задержки воспламенения в пропилен-кислородных смесях, сильно разбавленных аргоном, проводились в ударной трубе, входящей в состав экспериментального комплекса “Ударная труба” НИИ механики МГУ [16]. Схема установки и системы регистрации параметров процесса воспламенения представлена на рис. 1. Внутренний диаметр трубы равен 57 мм, длины камер высокого и низкого давления (далее – КВД и КНД) равны 1.0 и 3.7 м соответственно. Между камерами установлена медная диафрагма D с калиброванными насечками. Варьирование толщины диафрагмы, глубины насечек и давления в камерах позволяет добиться необходимых условий за отраженной ударной волной. В качестве толкающего газа в КВД используется гелий. Установка позволяет проводить исследования при давлениях за отраженной ударной волной до 60 атм. Параметры газа за фронтом отраженной ударной волны рассчитывались с помощью программы GASEQ [17].

Время задержки воспламенения исследуемой смеси, τ_{ign} , определялось в режиме за отраженной ударной волной. Для этого в торцевой стенке КНД ударной трубы были установлены пьезоэлектрический датчик давления P и термоэлектрический детектор TD. Датчик давления P позволяет определять момент прихода ударной волны к торцу трубы, измерять давление за отраженной ударной волной и регистрировать момент воспламенения смеси. Термоэлектрический детектор TD, обладающий высокой чувствительностью к слабым колебаниям теплового потока, хорошо фиксирует временную эволюцию теплового потока к торце-

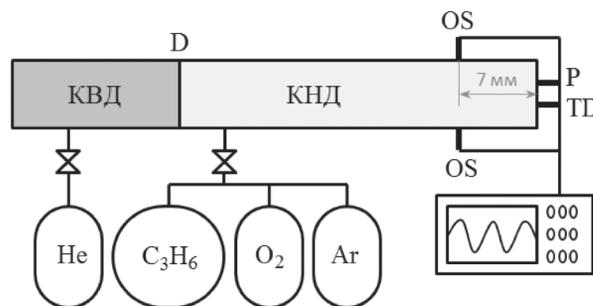


Рис. 1. Схема ударной трубы: D – диафрагма, P – датчик давления, TD – термоэлектрический детектор, OS – оптическая секция.

вой стенке трубы, по которой нетрудно определить время задержки воспламенения смеси в масштабе долей микросекунды. Подробное описание конструкции детектора TD и принципа его действия приведено в работе [12].

Измерительная система установки содержит также оптическую секцию OS (рис. 1), которая служит для регистрации временного профиля и спектрального распределения излучения газа через кварцевые окна. Оптическая ось секции располагается перпендикулярно боковой поверхности трубы на расстоянии 7 мм от ее торца. Временной профиль излучения записывается с помощью монохроматора MC-300, настроенного на определенную длину волны излучения. Блок регистрации спектрального распределения излучения, расположенный на противоположной стороне трубы, фиксирует интегральную по времени плотность излучения газа (панорамный спектр) в диапазоне длин волн $\lambda = 190\text{--}670$ нм на линейном CCD-детекторе S11156 компании Hamamatsu (Japan), который установлен на выходе спектрографа Horiba-1603.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования характеристик высокотемпературного самовоспламенения пропилена были проведены две серии экспериментов с использованием стехиометрической смеси пропилен–кислород–аргон ($C_3H_6/O_2/Ar$) при объемном содержании аргона 95%. В первой серии экспериментов давление за отраженной ударной волной, p , которое определяется с помощью датчика давления P, варьировалось в интервале от 4.5 до 6.0 атм при температуре T ударного нагретого газа от 1430 до 1930 К. Вторая серия характеризуется более высоким значением величины p , которое лежит в ин-

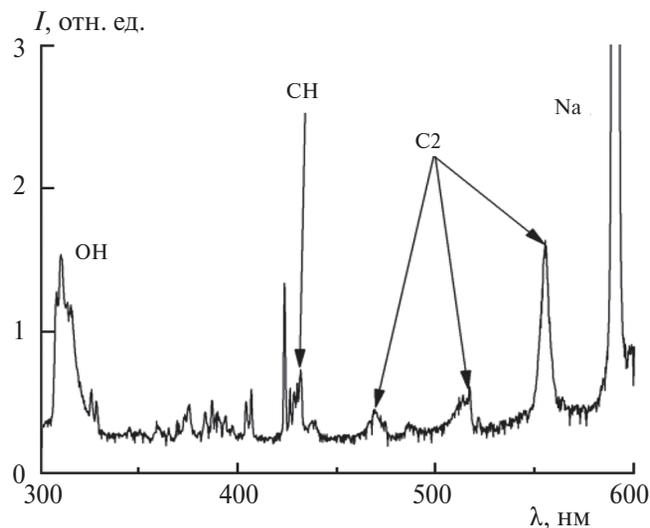


Рис. 2. Спектральная плотность излучения смеси, I , во время ее воспламенения при $T = 1505$ К и $p = 5.9$ атм.

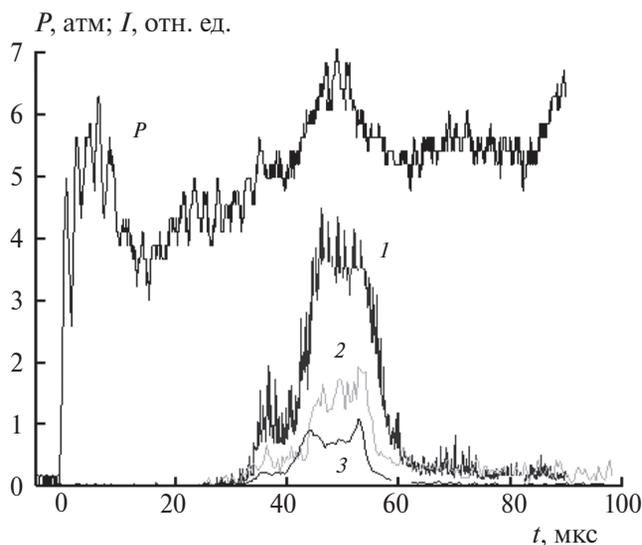


Рис. 3. Эволюция давления P и интенсивности излучения электронновозбужденных радикалов CH^* (1), OH^* (2) и молекул C_2^* (3) при $T = 1868$ К и $p = 4.44$ атм.

тервале от 12 до 25 атм, причем диапазон изменения температуры расширен до значений от 1200 до 2460 К. Температура газа за отраженной ударной волной вычисляется с использованием значений измеренной скорости падающей ударной волны V_{SW} , точность определения которых составляет величину порядка 1%.

Время задержки воспламенения τ_{ign} является одним из основных параметров окислительного процесса в ударно-нагретой горючей смеси. Обычно оно определяется как интервал времени между скачком давления, регистрируемым датчиком давления P при отражении ударной волны

от торцевой стенки ударной трубы, и достижением максимальной скорости нарастания сигнала датчика в момент начала воспламенения смеси [18]. В смесях, сильно разбавленных аргонном, более надежный результат дает спектроскопический метод, используемый для регистрации излучения электронно-возбужденных молекул и радикалов, которые образуются на начальной стадии процесса воспламенения [19]. На рис. 2 приведен типичный пример панорамного спектра излучения смеси, зарегистрированного оптической системой OS в интервале длин волн $\lambda = 300\text{--}600$ нм. Как видно из этого рисунка, на спектрограмме

наблюдаются линии излучения электронно-возбужденных радикалов OH^* ($\lambda = 302$ нм) и CH^* ($\lambda = 27$ нм). Излучение электронно-возбужденного молекулярного углерода C_2^* представлено системой полос Свана, формирующейся в переходе $\text{C}_2(d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u)$ и наблюдающейся в интервале $\lambda = 450\text{--}570$ нм [20]. Максимальную интенсивность имеет полоса с длиной волны $\lambda = 553$ нм. Появление атомарной линии Na можно объяснить присутствием этого элемента в кварцевом стекле, из которого сделаны окна наблюдения.

Временные зависимости сигналов от датчика давления P и оптической секции OS, настроенной на регистрацию излучения на длинах волн $\lambda = 302$, 427 и 553 нм, приведены на рис. 3. Нулевое значение на оси времени совпадает с моментом прихода ударной волны к торцевой стенке трубы. При этом наблюдается резкий всплеск давления. Рассчитанные в данном случае значения температуры и давления за отраженной ударной волной при измеренной скорости падающей ударной волны $V_{SW} = 893$ м/с равны 1868 К и 4.44 атм соответственно. Анализ рис. 3 показывает, что излучение различных электронно-возбужденных частиц начинается примерно в одно и то же время, которое соответствует времени задержки воспламенения $\tau_{ign} = 31$ мкс. Зарегистрированные оптической системой сигналы имеют различную интенсивность. Тем не менее все они могут использоваться для определения величины τ_{ign} . Временная зависимость сигнала от датчика давления P в данном случае не позволяет оценить эту величину.

Типичные временные зависимости сигналов, зарегистрированных датчиком давления P , термоэлектрическим детектором TD и оптической секцией OS для режима с числом Маха $M = 3.1$ и начальным давлением смеси в КНД $p_0 = 0.36$ атм, представлены на рис. 4. Как и в предыдущем случае, в момент времени $t = 0$ наблюдается резкое увеличение давления, а также интенсивности теплового потока, регистрируемого детектором TD, что соответствует приходу ударной волны на торцевую стенку трубы. Далее давление в показаниях датчика P остается практически постоянным, хотя в промежутке времени до 5 мкс можно увидеть небольшой рост среднего значения. Осцилляции сигнала P имеют частоту ~ 500 кГц и обусловлены характеристиками инерционности используемого датчика (PCB 113B24). Вместе с тем в показаниях TD отчетливо наблюдается второй резкий рост

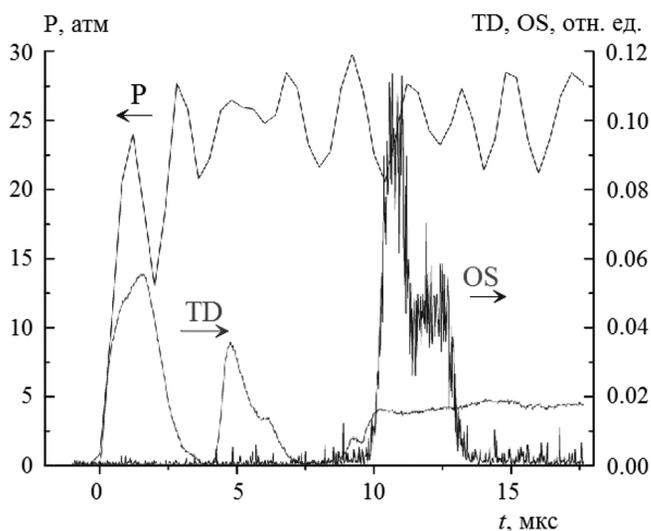


Рис. 4. Показания P , TD и OS, свидетельствующие о воспламенении смеси при $T = 2457$ К и $p = 20.6$ атм.

сигнала в момент времени $t = 4$ мкс, свидетельствующий о приходе дополнительного теплового потока к торцевой стенке трубы. Этот поток обусловлен тепловыделением, говорящем о начале самовоспламенения смеси вследствие роста давления и температуры за отраженной ударной волной. Время задержки воспламенения τ_{ign} при этом можно оценить в 4 мкс.

Оптическая секция OS в данном случае настроена на регистрацию линии CH^* ($\lambda = 427$ нм). Поскольку OS расположена на расстоянии 7 мм от торцевой стенки, то при $t > 4$ мкс здесь также начинают наблюдаться слабые колебания, которые потом сменяются резким ростом при $t = 10$ мкс. Такое поведение сигнала оптической секции говорит о том, что воспламенение смеси происходит до того, как отраженная ударная волна пришла в измерительное сечение секции OS. Поэтому в данной компоновке OS не способна фиксировать очень короткие времена задержки воспламенения (порядка нескольких микросекунд).

Значения времени задержки воспламенения τ_{ign} в зависимости от обратной температуры газа за отраженной ударной волной, полученные в первой группе экспериментов при $p = 4.5\text{--}6.0$ атм и во второй группе при $p = 12\text{--}25$ атм, показаны на рис. 5. Приведенные данные являются результатом комплексной обработки сигналов, зарегистрированных датчиком давления P , термоэлектрическим детектором TD и оптической секцией OS. Результаты измерений сравниваются с экспериментальными данными из работ [11, 20], полу-

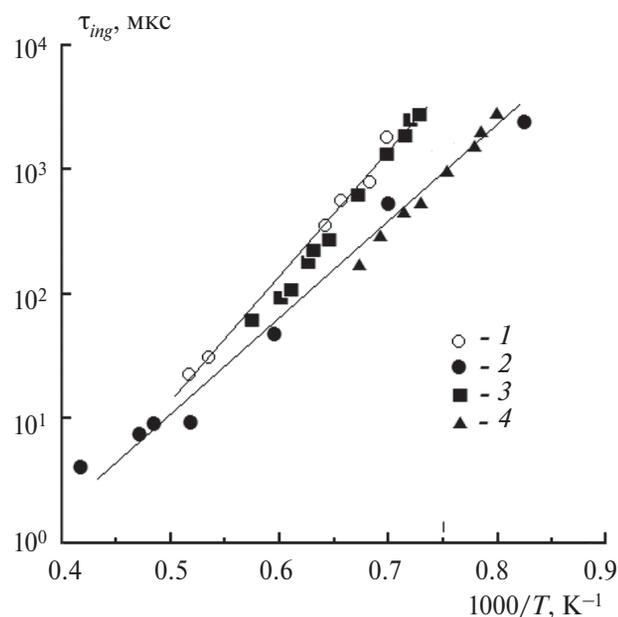


Рис. 5. Времена задержки воспламенения в стехиометрической смеси $C_3H_6/O_2/Ar$, измеренные в настоящей работе при $p = 4.5\text{--}6.0$ атм (1) и $p = 12\text{--}25$ атм (2), в сравнении с экспериментальными данными из [11], полученными при $p = 4.5$ атм (3), и из [20], полученными при $p = 15$ атм (4). Линии – аппроксимационные кривые.

ченными для смеси того же состава при $p = 4.5$ и 15 атм соответственно.

Анализ рис. 5 показывает, что все экспериментальные точки можно аппроксимировать прямыми линиями, что соответствует аррениусовской зависимости от температуры. При температурах порядка 2000 К и выше наблюдается небольшое отклонение от этой зависимости в сторону более высоких значений величины τ_{ign} . Данная область температур характеризуется короткими временами задержки воспламенения. При этом большую роль могут играть локальные гидродинамические неустойчивости, что, в свою очередь, может привести к очаговому характеру воспламенения и, соответственно, большому разбросу экспериментальных данных. Это хорошо видно из рис. 4, где по показаниям ТД фиксируется рост теплового потока при $t = 4$ и 8 мкс, что свидетельствует о дополнительных очаговых воспламенениях, которые могут носить частичный и/или локальный характер.

Как видно из рис. 5, в температурном интервале $T = 1200\text{--}1500$ К, общем для всех наборов экспериментальных точек, наблюдается достаточно хорошее согласие данных, полученных

в настоящей работе, с результатами измерения времени задержки воспламенения другими авторами. При более высоких температурах (до 2500 К) значения величины τ_{ign} , зарегистрированные в настоящей работе с помощью термоэлектрического детектора ТД, являются оригинальными, что существенно расширяет температурный диапазон измерения этого параметра окислительного процесса по сравнению с предыдущими исследованиями. Следует отметить, что при низких температурах ($T = 1200\text{--}1500$ К) поведение τ_{ign} сильно зависит от давления. В высокотемпературной области эта зависимость уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное исследование воспламенения ударнонагретой стехиометрической смеси пропилен–кислород–аргон с объемным содержанием аргона 95%. Измерены времена задержки воспламенения τ_{ign} в диапазоне температур $T = 1200\text{--}2460$ К и давлений $p = 4.5\text{--}25$ атм, которые являются результатом комплексной обработки сигналов датчика давления, термоэлектрического детектора и оптической секции. Анализ сигналов, зарегистрированных измерительной системой, показывает, что термоэлектрический детектор является наиболее подходящим устройством для фиксирования коротких времен задержки воспламенения (порядка нескольких микросекунд). Полученные данные по временам задержки воспламенения охватывают область более высоких температур (до 2500 К) по сравнению с предыдущими исследованиями, что существенно расширяет температурный диапазон измерения этого параметра, характеризующего окислительный процесс.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом Российского научного фонда № 23-19-00096, а также в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № ААААА19119012990112-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агафонов Г.Л., Тереза А.М. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 2. С. 49.
2. Lin K.C., Chiu C.-T. // Fuel. 2017. V. 203. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.064>
3. Tay K.L., Yang W., Mohan B., Zhou H.A.D., Yu W. // Energy Convers. Manage. 2016. V. 108. P. 446. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.018>

4. Герасимов Г.Я., Туник Ю.В., Козлов П.В., Левашов В.Ю., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 8. С. 10.
5. Davis S.G., Law C.K., Wang H. // Combust. and Flame. 1999. V. 119. P. 375.
[https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(99\)00070-X](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00070-X)
6. Киверин А.Д., Минаев К.О., Яковенко И.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 16.
7. Dong S., Zhang K., Senecal P.K. et al. // Proc. Combust. Inst. 2021. V. 38. P. 611.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.053>
8. Liang X., Zhu S., Wang X., Wang K. // Fuel. 2021. V. 302. № 121130.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121130>
9. Ramalingam A., Panigrahy S., Fenard Y., Curran H., Heufer K.A. // Combust. Flame. 2021. V. 223. P. 361.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.10.020>
10. Jia J.-Y., Wen M., Zheng Z.-H., Yu X.-P., Yao Y.-Z., Tian Z.-Y. // Fuel. 2023. V. 353. № 129199.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129199>
11. Burke S.M., Burke U., McDonagh R. et al. // Combust. and Flame. 2015. V. 162. P. 296.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.07.032>
12. Котов М.А., Козлов П.В., Герасимов Г.Я. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 31.
13. Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 58.
14. Бревнов П.Н., Новокионова Л.А., Крашенинников В.Г. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 54.
15. Hanson R.K., Davidson D.F. // Prog. Energy Combust. Sci. 2014. V. 44. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.peecs.2014.05.001>
16. Козлов П.В., Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю., Акимов Ю.В., Забелинский И.Е., Быкова Н.Г. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 35.
17. A Chemical Equilibrium Program for Windows.
<http://www.gaseq.co.uk/>
18. Dong S., Zhang K., Senecal P.K. et al. // Proc. Combust. Inst. 2021. V. 38. P. 611.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.053>
19. Shao J., Davidson D.F., Hanson R.K. // Fuel. 2018. V. 225. P. 370.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.146>
20. Carbone E., D'Isa F., Hecimovic A., Fantz U. // Plasma Sources Sci. Technol. 2020. V. 29. № 055003.
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab74b4>

EXPERIMENTAL STUDY OF A STOICHIOMETRIC PROPYLENE–OXYGEN–ARGON MIXTURE IGNITION BEHIND A REFLECTED SHOCK WAVE

P. V. Kozlov¹, M.A. Kotov^{1,2}, G. Ya. Gerasimov¹,
V. Yu. Levashov^{1*}, N. G. Bykova¹, I. E. Zabelinskii

¹*Institute of Mechanics, Moscow State University, Moscow, Russia*

²*Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

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

A study on the self-ignition of a propylene–oxygen–argon stoichiometric mixture with a volumetric argon content of 95% was carried out. The experiments were performed on a shock tube, which is part of the “Shock Tube” experimental complex of the Institute of Mechanics of Moscow State University, in conditions behind the reflected shock wave. The time dependences of signals from a piezoelectric pressure sensor, a thermoelectric detector and an optical section configured to record the radiation of electronically excited radicals OH^{*} ($\lambda = 302$ nm), CH^{*} ($\lambda = 427$ nm, and molecular carbon C₂^{*} ($\lambda = 553$ nm) were analyzed. The ignition delay times τ_{ign} were measured in the temperature range $T = 1200$ – 2460 K and pressures $p = 4.5$ – 25 atm. The data obtained are compared with the results of other authors.

Keywords: propylene, argon, shock tube, ignition delay time, thermoelectric detector

REFERENCES

- G.L. Agafonov and A.M. Tereza, *Russ. J. Phys. Chem. B* **9**, 92 (2015).
- K.C. Lin and C.-T. Chiu, *Fuel* **203**, 102 (2017).
- K.L. Tay, W. Yang, B. Mohan, H.A.D. Zhou, and W. Yu, *Energy Conver. Manage.* **108**, 446 (2016).
- G.Ya. Gerasimov, Yu.V. Tunik, P.V. Kozlov, V.Yu. Levashov, I.E. Zabelinskii, N.G. Bykova, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 637 (2021).
- S.G. Davis, C.K. Law, and H. Wang, *Combust. Flame* **119**, 375 (1999).
- A.D. Kiverin, K.O. Minaev, and I.S. Yakovenko, *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 614 (2020).
- S. Dong, K. Zhang, P.K. Senecal et al., *Proc. Combust. Inst.* **38**, 611 (2021).
- X. Liang, S. Zhu, X. Wang, and K. Wang, *Fuel* **302**, 121130 (2021).
- A. Ramalingam, S. Panigrahy, Y. Fenard, H. Curran, and K.A. Heufer, *Combust. Flame* **223**, 361 (2021).
- J.-Y. Jia, M. Wen, Z.-H. Zheng, X.-P. Yu, Y.-Z. Yao, and Z.-Y. Tian, *Fuel* **353**, 129199 (2023).
- S.M. Burke, U. Burke, R. McDonagh et al., *Combust. Flame* **162**, 296 (2015).
- M.A. Kotov, H.V. Kozlov, G. Ya. Gerasimov et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 655 (2022).
- A.M. Tereza, G.L. Agafonov, E.K. Anderzhanov et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **14**, 654 (2020).
- P.N. Brevnov, L.A. Novokshonova, V.G. Krashennnikov et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **13**, 825 (2019).
- R.K. Hanson and D.F. Davidson, *Prog. Energy Combust. Sci.* **44**, 103 (2014).
- P.V. Kozlov, G.Ya. Gerasimov, V.Yu. Levashov, Yu.V. Akimov, I.E. Zabelinsky, and N.G. Bykova, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**, 827 (2021).
- A Chemical Equilibrium Program for Windows. <http://www.gaseq.co.uk/>
- S. Dong, K. Zhang, P.K. Senecal et al., *Proc. Combust. Inst.* **38**, 611 (2021).
- J. Shao, D.F. Davidson, and R.K. Hanson, *Fuel* **225**, 370 (2018).
- E. Carbone, F. D’Isa, A. Hecimovic, and U. Fantz, *Plasma Sources Sci. Technol.* **29**, 055003 (2020).