

ХИМИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ *n*-ГЕКСАНА И ДИМЕТИЛКЕТОНА В ОТРАЖЕННЫХ УДАРНЫХ ВОЛНАХ*

П. А. Власов¹, О. Б. Рябиков², В. Н. Смирнов³, Д. И. Михайлов⁴, Ю. П. Петров¹

Аннотация: Химическая ионизация — это процесс образования заряженных частиц в результате выделения энергии при образовании новой химической связи в химических реакциях между нейтральными компонентами. Химическая ионизация наиболее часто наблюдается в процессах горения углеводородов. Большой практический интерес представляют измерения тока ионизации в двигателях внутреннего сгорания (ДВС). Для понимания корреляции вида сигнала ионизации и процессов, идущих в камере сгорания двигателя, и сокращения времени и затрат, необходимых на доводку электронных систем управления двигателем, необходимо построение детальных кинетических механизмов химической ионизации и проведение с их помощью детальных кинетических расчетов. Большинство экспериментов по химической ионизации проводилось в пламени с очевидными ограничениями: состав смеси нельзя изменять в сколь угодно широком диапазоне концентраций топлива и окислителя, исследовать процессы пиролиза, произвольно изменять температуру и давление, нельзя игнорировать процессы переноса и градиенты температуры и реакционноспособных компонентов. Эксперименты в ударных трубах в отраженных ударных волнах лишены всех перечисленных недостатков. В представленных экспериментах регистрировались электрические токи к электрически изолированным и неизолированным цилиндрическим зондам, к которым прикладывался отрицательный потенциал -9 В. Из обработки профилей суммарного тока проводящих зондов определяли профили концентрации свободных электронов в химически реагирующих смесях ацетона и *n*-гексана с кислородом. Одновременно регистрировались два дополнительных сигнала: сигналы хемилюминесценции электронно-возбужденных радикалов OH^* ($\lambda_1 = 308$ нм) и сигналы поглощения излучения на длине волны $\lambda_2 = 216$ нм радикалами CH_3 , являющимися предшественниками радикалов CH , непосредственно участвующих в химической ионизации образования первичных положительных ионов и свободных электронов: $\text{CH} + \text{O} = \text{CHO}^+ + e^-$. Основной целью настоящей работы явилось экспериментальное изучение кинетики химической ионизации при окислении различных смесей *n*-гексана и ацетона с кислородом в отраженных ударных волнах и построение единой кинетической модели процесса химической ионизации на основе полученных экспериментальных результатов.

Ключевые слова: датчик ионизации; химионизация; термоионизация; двигатели внутреннего сгорания; процесс сгорания; кинетическая модель химионизации; детальное кинетическое моделирование; отраженные ударные волны

DOI: 10.30826/CE19120403

Литература

1. Фролов С. М., Аксенов В. С., Авдеев К. А., Борисов А. А., Иванов В. С., Коваль А. С., Медведев С. Н., Сметанюк В. А., Фролов Ф. С., Шамшин И. О. Рабочий процесс импульсно-детонационной горелки на природном газе // Горение и взрыв, 2013. Вып. 6. С. 90–97.
2. Аравин Г. С. Ионизация пламени и пламенных газов в условиях бомбы и двигателя: Дис. ... канд. техн. наук. — М.: ИХФ АН СССР, 1951. 157 с.
3. Andersson I. Cylinder pressure and ionization current modeling for spark ignited engines / Linköping University, 2002. PhD Thesis.
4. Шайкин А. П., Ивашин П. В., Дерячев А. Д. Исследование взаимосвязи тока ионизации и максимального индикаторного давления при сгорании бензовоздушной смеси, обогащенной водородом // Вектор науки ТГУ, 2017. Т. 39(1). С. 30–35. doi: 10.18323/2073-5073-2017-1-30-35.
5. Reinmann R., Saitzkoff A., Lassesson B., Strandh P. Fuel and additive influence on the ion current. SAE Paper No. 980161, 1998.
6. Eriksson L., Nielsen L., Nytoft J. Ignition control by ionization current interpretation. SAE Paper No. 960045, 1996.
7. Nielsen L., Eriksson L. An ion-sense engine fine-tuner //

* Работа выполнена в рамках Программы ФНИ государственных академий наук ФИЦ ХФ РАН по теме «Химические аспекты энергетики; моделирование процессов окисления и горения», номер темы 47.16.

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, iz@chph.ras.ru

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, zaslonko@chph.ras.ru

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, vns1951@yandex.ru

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики, им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, mihalych2006@mail.ru

- IEEE Contr. Syst., 1998. Vol. 18(5). P. 43–52.
8. Eriksson L. Spark advance modeling and control. Linköping University, 1999. PhD Thesis. 207 p.
 9. Reinmann R., Saitzkoff A., Mauss F., Glavmo M. Local air-fuel ratio measurements using the spark plug as an ionization sensor. SAE Paper No. 970856, 1997.
 10. Wilstermann H. Wechselspannungszündung mit integrierter Ionenstrommessung als Sensor für die Verbrennungs- und Motorregelung. University Fridericiana of Karlsruhe, 1999. PhD Thesis.
 11. Saitzkoff A., Reinmann R., Berglind T., Glavmo M. An ionization equilibrium analysis of the spark plug as an ionization sensor. SAE Paper No. 960337, 1996.
 12. Calcote H. F. Mechanisms for the formation of ions in flames // *Combust. Flame*, 1957. Vol. 1(3). P. 385–403.
 13. Schofield K. The enigmatic mechanism of the flame ionization detector: Its overlooked implications for fossil fuel combustion modeling // *Prog. Energy Combust.*, 2008. Vol. 34. P. 330–350.
 14. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения / Пер. с англ. — М.: Энергия, 1976. 294 с. (Lawton J., Weinberg F. J. Electrical aspects of combustion. — Clarendon Press, 1969. 355 p.)
 15. Lewis B., Elbe G. Combustion, flames and explosions of gases. — 3rd ed. — Academic Press Inc., 1987. 731 p.
 16. Brown R. C., Eraslan A. N. Simulation of ionic structure in lean and close-to-stoichiometric acetylene flames // *Combust. Flame*, 1988. Vol. 73(1). P. 1–21.
 17. 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 // *Combust. Sci. Technol.*, 2016. Vol. 188(11–12). P. 1815–1830.
 18. Burcat A., Olchanski E., Sokolinski C. Kinetics of hexane combustion in a shock tube // *Israel J. Chem.*, 1996. Vol. 36. P. 313–320.
 19. Curran H. J., Gaffuri P., Pitz W. J., Westbrook C. K., Leppard W. R. Autoignition chemistry of the hexane isomers: An experimental and kinetic modelling study. SAE Paper No. 1995-95-2406, 1995.
 20. Tsuboi T., Ishii K., Tamura S. Thermal oxidation of acetone behind reflected shock wave // *T. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, 2001. Vol. 67. P. 2797–2804.
 21. Pichon S., Black G., Chaumeix N., Yahyaoui M., Simmie J. M., Curran H. J., Donohue R. The combustion chemistry of a fuel tracer: Measured flame speeds and ignition delays and a detailed chemical kinetic model for the oxidation of acetone // *Combust. Flame*, 2009. Vol. 156. P. 494–504.
 22. Akih-Kumgeh B., Berghorson J. M. Ignition of C₃ oxygenated hydrocarbons and chemical kinetic modeling of propanal oxidation // *Combust. Flame*, 2011. Vol. 158(10). P. 1877–1889.
 23. Chong Ch. T., Hochgreb S. Measurements of laminar flame speeds of acetone/methane/air mixtures // *Combust. Flame*, 2011. Vol. 158(3). P. 490–500.
 24. Singh H. B., O'Hara D., Herlth D., Sachse W., Blake D. R., Bradshaw J. D., Kanakidou M., Crutzen P. J. Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks // *J. Geophys. Res.*, 1994. Vol. 99. P. 1805–1819.
 25. Yujing M., Mellouki A. The near-UV absorption cross sections for several ketones // *J. Photoch. Photobio. A*, 2000. Vol. 134(1–2). P. 31–36.
 26. 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 // *Combust. Sci. Technol.*, 2018. Vol. 190(1). P. 57–81.
 27. Agafonov G. L., Smirnov V. N., Vlasov P. A. Shock tube and modeling study of soot formation during the pyrolysis and oxidation of a number of aliphatic and aromatic hydrocarbons // *P. Combust. Inst.*, 2011. Vol. 33. P. 625–632.
 28. Gaydon A. G., Hurler I. R. The shock tube in high-temperature chemical physics. — London: Chapman and Hall, 1963. 307 p.
 29. Chang P. M., Talbot L., Touryan K. J. Electric probes in stationary and flowing plasmas: theory and application. — Berlin — Heidelberg — New York: Springer-Verlag, 1975. 150 p.
 30. Алексеев Б. В., Котельников В. А. Зондовый метод диагностики плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1988. 238 с.
 31. Vlasov P. A. Probe methods of diagnostics of chemically reacting dense plasma // *Plasma diagnostics* / Eds. A. A. Ovsyannikov, M. F. Zhukov. — Cambridge International Science Publishing, CISP, 2000. Ch. 12. P. 299–337.
 32. Calcote H. F., King I. R. Studies of ionization in flames by means of Langmuir probes // *P. Combust. Inst.*, 1955. Vol. 5. P. 423–434.
 33. King I. R., Calcote H. F. Effect of probe size on ion concentration measurement in flames // *J. Chem. Phys.*, 1955. Vol. 23. P. 2203–2204.
 34. 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 // 15th Conference (International) on Phenomena in Ionized Gases Proceedings. — Minsk, 1981. P. 957.
 35. Власов П. А., Карасевич Ю. К., Панкратьева И. Л., Полянский В. А. Методы исследования кинетики ионизации в ударных волнах // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, 2008. Т. 6. С. 1–32. www.chemphys.edu.ru/pdf/2008-12-25-001.pdf.
 36. Agafonov G. L., Smirnov V. N., Vlasov P. A. Shock-tube and modeling study of soot formation during pyrolysis of propane, propane/toluene and rich propane/oxygen mixtures // *Combust. Sci. Technol.*, 2010. Vol. 182. P. 1645–1671.
 37. Агафонов Г. Л., Билера И. В., Власов П. А., Колбановский Ю. А., Смирнов В. Н., Тереза А. М. Образование сажи при пиролизе и окислении ацетилена и этилена в ударных волнах // *Кинетика и катализ*, 2015. Т. 56(1). С. 15–36.
 38. Wang H., You X., Joshi A. V., Davis S. G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C. K. USC Mech Version II. High-

- temperature combustion reaction model of $H_2/CO/C_1-C_4$ compounds, 2007. http://ignis.usc.edu/USC-Mech_II.htm.
39. Wang H., Dames E., Sirjean B., Sheen D. A., Tangko R., Violi A., Lai J. Y. W., Egolfopoulos F. N., Davidson D. F., Hanson R. K., Bowman C. T., Law C. K., Tsang W., Cernan-sky N. P., Miller D. L., Lindstedt R. P. A high-temperature chemical kinetic model of *n*-alkane (up to *n*-dodecane), cyclohexane, methyl-, ethyl-, *n*-propyl and *n*-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures. JetSurF version 2.0, September 19, 2010. <https://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/>.
 40. Chen B., Wang H., Wang Zh., Han J., Alquaity A., Wang H., Hansen N., Sarathy S. Ion chemistry in premixed rich methane flames // *Combust. Flame*, 2019. Vol. 202. P. 208–218.
 41. Sato K., Hidaka Y. Shock-tube and modeling study of acetone pyrolysis and oxidation // *Combust. Flame*, 2000. Vol. 122(3). P. 291–311.
 42. Davidson D. F., Ranganath S. C., Lam K.-Y., Liaw M., Hong Z., Hanson R. K. Ignition delay time measurements of normal alkanes and simple oxygenates // *J. Propul. Power*, 2010. Vol. 26. P. 280–287.
 43. Lam K.-Y. Shock tube measurements of oxygenated fuel combustion using laser absorption spectroscopy. Stanford, CA, USA: Stanford University, 2013. PhD Thesis.
 44. Frank P., Bhaskaran K. A., Just Th. Acetylene oxidation: The reaction $C_2H_2 + O$ at high temperatures // *P. Combust. Inst.*, 1986. Vol. 21. P. 885–893.
 45. Zhang K., Banyon C., Togbe C., Dagaut Ph., Bugler J., Curran H. An experimental and kinetic modeling study of *n*-hexane oxidation // *Combust. Flame*, 2015. Vol. 162. P. 4194–4207.
 46. Becker K. H., Kley D., Norstrom R. J. OH^* chemiluminescence in hydrocarbon atom flames // *P. Combust. Inst.* 1969. Vol. 12. P. 405–413.

Поступила в редакцию 20.11.19