

КИНЕТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ГОЛУБЫХ ПЛАМЕН ИЗООКТАНА ПРИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИИ ОТ СЖАТИЯ*

В. Я. Басевич¹, А. А. Беляев², Ф. С. Фролов³, С. М. Фролов⁴

Аннотация: На основе детального кинетического механизма (ДКМ) окисления и горения изооктана (2,2,4-триметилпентана) численно моделировались голубые пламена, наблюдавшиеся при самовоспламенении от сжатия в двигателях внутреннего сгорания (ДВС). Полученные данные по давлению, температуре и кинетические кривые главных продуктов реакции удовлетворительно описывают эксперимент.

Ключевые слова: изооктан; детальный кинетический механизм; самовоспламенение от сжатия; голубые пламена

Самовоспламенение от сжатия изооктана и других углеводородов в условиях ДВС исследовалось в работе [1]. Было обнаружено, что в этих условиях вплотную к области самовоспламенения (в координатах «состав смеси – степень сжатия») примыкает зона предпламенного свечения, где происходит частичное реагирование: повышаются давление и температура, убывают концентрации топлива и кислорода, появляются в некотором количестве промежуточные и конечные продукты реакции. Описанная реакция со свечением в соответствии с цветом была названа «голубым» пламенем. Ниже области голубых пламен, при еще меньших степенях сжатия, также проявлялась реакция с некоторым повышением давления и свечением, которая идентифицировалась как зона однократных и «двойных» холодных пламен. Для холодных пламен характерен спектр возбужденного формальдегида H_2CO^* , для голубых – более интенсивный спектр возбужденного формила $НСО^*$.

В монографии [2] на основе обзора большого экспериментального материала по окислению и горению углеводородов было сделано обобщение и введено понятие многостадийного самовоспламенения с разделенными стадиями холодного, голубого и горячего пламени.

Моделирование кинетики самовоспламенения углеводородов в лабораторных условиях с использованием ДКМ показывает, что холодные пламена инициируются распадом алкилгидроперекиси, при котором образуется весьма реакционноспо-

*Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 14-13-00082) и РФФИ (грант № 15-08-00782).

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, basevich@chph.ras.ru

²Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, belyaevIHF@yandex.ru

³Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, f.frolov@chph.ru

⁴Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; smfrol@chph.ras.ru

собный радикал — гидроксил OH , а голубые пламена возникают вследствие распада перекиси водорода H_2O_2 , также с образованием OH [3].

В [4–6] предложены ДКМ окисления и горения изобутана [4], изопентана и изогексана [5] и изооктана, описывающие кинетику многостадийного самовоспламенения. Сделана проверка на соответствие результатов расчетов экспериментальным данным в разных условиях — при самовоспламенении, распространении ламинарного пламени и горении капель. Цель данной работы — дополнительно проверить ДКМ изооктана, выявить возможность моделирования явлений, которые наблюдались в ДВС [1], и дать им кинетическую интерпретацию.

Для расчета кинетических процессов, возникающих при сжатии газового объема движущимся поршнем, применили вычислительную программу [7]. В связи с неопределенностью оценок меняющейся по времени скорости теплоотдачи от заряда к стенке, скорости газов и турбулентности процесс охлаждения газа стенками рабочего объема не учитывался. Вследствие кратковременности химического процесса пренебрежение теплообменом не может внести заметного качественного изменения в расчеты.

На рис. 1 и 2 представлены данные эксперимента [1] (см. рис. 1) и расчетов (см. рис. 2). На всех расчетных графиках по оси абсцисс отложена координата

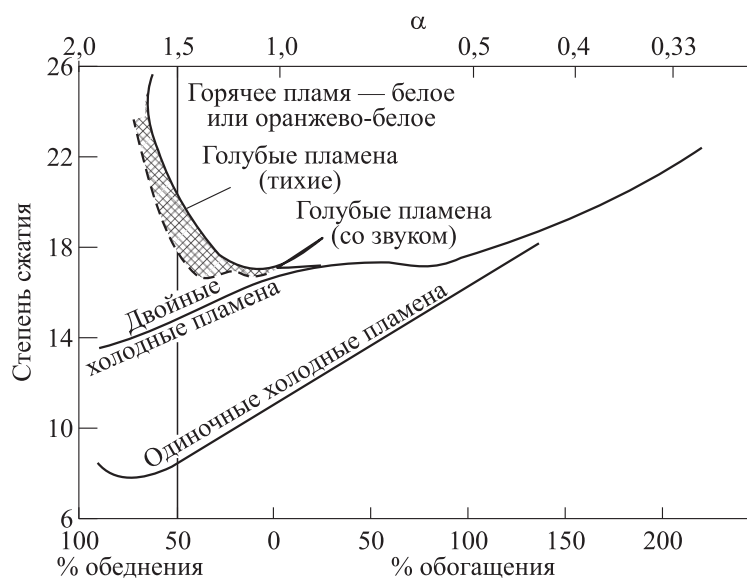


Рис. 1 Границы одиночных холодных, «двойных» холодных, голубых и горячих пламен при самовоспламенении изооктановоздушных смесей от сжатия в ДВС из [1] (подписи [2]). Начальная температура $T_0 = 343$ К, начальное давление $P_0 = 1$ ата, число оборотов $n = 1500$ об/мин

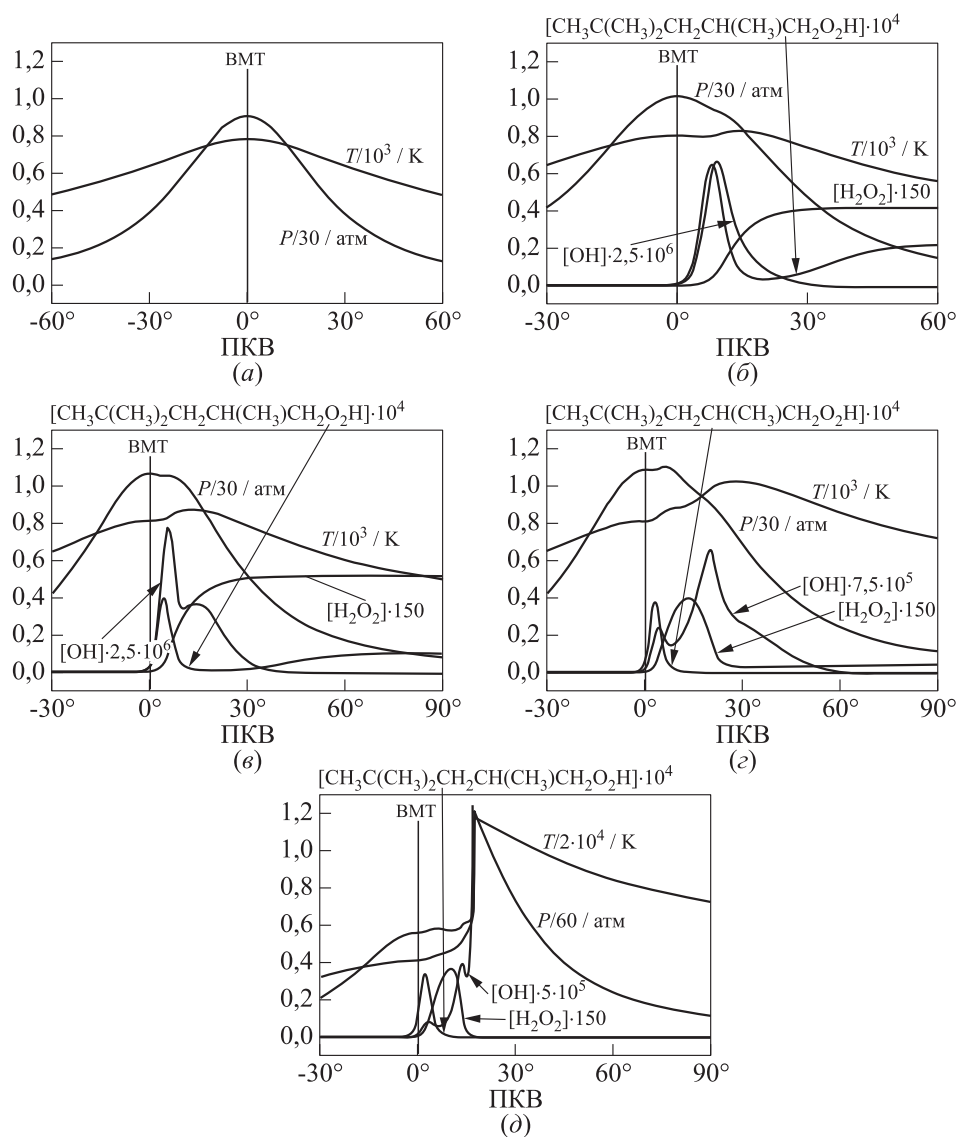


Рис. 2 Расчетные давление P , температура T , объемные доли гидроксила OH , изооктилгидроперокси $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)CH_2O_2H$ и перекиси водорода H_2O_2 при 50%-ном обеднении (коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,5$): (а) $\varepsilon = 12$; (б) 13; (в) 13,5; (г) 13,75; (д) $\varepsilon = 14$

времени в виде угла θ поворота коленчатого вала (ПКВ) и отмечено крайнее положение поршня (верхняя мертвая точка (ВМТ), 0° ПКВ). По оси ординат с учетом указанных коэффициентов — масштабных множителей — отложены давление P в атм, температура T в К, концентрации гидроксила ОН, изооктилгидроперекиси $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2$ и перекиси водорода H_2O_2 в объемных долях. Расчеты сделаны для 50%-ного обеднения (коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,5$, стехиометрический коэффициент $f = 0,667$). Такой состав смеси выбран для расчетов потому, что при нем в опытах хорошо разделены границы одиночных холодных, «двойных» холодных, голубых и горячих пламен. Все остальные условия расчетов такие же, как в экспериментах.

В расчетах при $\varepsilon \leq 12$ реакция не заметна (см. рис. 2, а). Так, в случае $\varepsilon = 12$ кривые давления и температуры практически симметричны относительно оси, отмечающей положение ВМТ. Опытная граница для заданной смеси с $\alpha = 1,5$ соответствует $\varepsilon \sim 9$.

При $\varepsilon = 13$ (см. рис. 2, б), начиная с $\theta \sim 7^\circ$, на расчетных кривых давления и температуры регистрируется начало подъема, соответствующего тепловыделению от одиночного холодного пламени. ОН имеет пик при $\theta \sim 9^\circ$, где наблюдается максимальная скорость распада изооктилгидроперекиси, и далее спадает. H_2O_2 только накапливается. Опытный диапазон одиночных холодных пламени для $\alpha = 1,5$ соответствует $\varepsilon \sim 9-15$.

При более высоких степенях сжатия авторы [1] идентифицируют возникновение «двойных» холодных пламен. Согласно расчетам, на самом деле — это последовательное возникновение не двух холодных пламен, а разделенных холодного (из-за распада алкилгидроперекиси) и малой интенсивности голубого (из-за распада перекиси водорода) пламен, т. е. проявление многостадийности, характерной для области низкотемпературного самовоспламенения углеводородов. Кратные холодные пламена в лабораторных условиях возникают при незначительной по глубине реакции и сильном охлаждении от стенок сосуда. Тогда воссоздаются почти идентичные условия для повторного начала холоднопламенной реакции, что не характерно для ДВС.

В расчете «двойные» холодные пламена обнаруживаются при $\varepsilon = 13,5$ по сдвоенному пику ОН в процессе расширения объема газа после ВМТ (см. рис. 2, в). По кривым P и T второй пик практически не выделяется. Первый большой пик ОН соответствует максимальной скорости распада изооктилгидроперекиси при $\theta \sim 6^\circ$, а небольшой второй начинает увеличиваться при $\theta \sim 7^\circ-8^\circ$, достигая максимума при $\theta \sim 14^\circ$, когда изооктилгидроперекись еще продолжает распадаться. Здесь H_2O_2 только накапливается, но, вероятно, уже начинает заметно идти обратный процесс распада.

Расчетный случай явно разделенных холодного и голубого пламен соответствует расчету при $\varepsilon = 13,75$ (см. рис. 2, г). Здесь также сдвоенный пик ОН, но при значительно возросшей его концентрации (потребовался уменьшенный в 3 раза масштабный множитель). Но первый пик обязан распаду изооктилгидроперекиси,

Расчетные степени сжатия ε и температуры конца сжатия T_c при $T_0 = 343$ К,
 $P_0 = 1$ ата, $n = 1500$ об/мин, $\alpha = 1,5$

Тип реакции	ε	T_c , К	Опытный диапазон T_c , К
Видимой реакции нет	12	< 786	< 703
Одинокое холодное пламя	13	808	703–838
«Двойные» холодные пламена	13,5	816	838–882
Голубое пламя	13,75	820	882–914
Горячее пламя	14	> 826	> 914

максимальная скорость которого соответствует углу $\theta = 4,2^\circ$ ПКВ, а второй, больший, — распаду накопившейся перекиси водорода при угле $\theta = 20^\circ$ ПКВ, когда у H_2O_2 максимальная скорость распада. Давление и температура здесь выше, чем в предыдущих расчетах, но имеют тот же порядок величины (масштабный множитель сохранен), горячего самовоспламенения нет. С возрастанием степени сжатия возникает интенсивное голубое пламя, его свечение может забить всегда слабое свечение холодного пламени, и тогда общее свечение выглядит как истинное голубое пламя. По-видимому, именно поэтому нижняя размытая граница области голубых пламен авторами [1] обозначена штрихами (см. рис. 1). Опытный диапазон «двойных» холодных пламен для $\alpha = 1,5$ соответствует $\varepsilon \sim 15\text{--}17$, а диапазон голубых пламен — $\varepsilon \sim 17,5\text{--}19,5$.

Наконец, при $\varepsilon = 14$ (см. рис. 2, д) в расчетах получается горячее самовоспламенение. Пики давления и температуры увеличиваются вдвое (масштабные множители уменьшены в 2 раза), а пик концентрации у гидроксила — на порядки (максимум выходит за пределы графика). В опытах для $\alpha = 1,5$ горячее пламя соответствует значениям $\varepsilon > 19,5$.

В таблице дополнительно можно сравнить результаты расчетов с опытами при разных температурах конца сжатия T_c (температурах в ВМТ), соответствующих выбранным ε (для опытных значений — приближенная оценка авторов по степени сжатия).

Результаты сравнения позволяют сделать общее заключение, что расчеты качественно согласуются с данными эксперимента.

Литература

1. Downs D., Street J. C., Wheeler R. W. Cool flame formation in a motored engine // Fuel, 1953. Vol. 32. P. 279–295.
2. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. 427 с.
3. Басевич В. Я., Веденев В. И. Кинетическая интерпретация многостадийного самовоспламенения парафиновых углеводородов // Хим. физика, 1998. Т. 17. № 5. С. 73–80.

4. Басевич В. Я., Беляев А. А., Посвянский В. С., Фролов С. М. Детальный кинетический механизм многостадийного окисления изобутана // Горение и взрыв, 2014. Т. 7. С. 42–45.
5. Басевич В. Я., Беляев А. А., Медведев С. Н., Посвянский В. С., Фролов С. М. Детальный кинетический механизм окисления и горения изопентана и изогексана // Горение и взрыв, 2015. Т. 8. №. 1. С. 12–20.
6. Детальный кинетический механизм изооктана. www.combex.ru.
7. CHEMKIN-PRO Release 15083 (17.04.2009).

Поступила в редакцию 18.12.15

KINETIC NATURE OF BLUE FLAMES OF ISOOCTANE SELF-IGNITION BY COMPRESSION

V. Ya. Basevich, A. A. Belyaev, F. S. Frolov, and S. M. Frolov

N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

Abstract: A detailed kinetic mechanism of oxidation and combustion of isooctane was used for numerical simulation of blue flames which were observed at spontaneous ignition in compression-ignition engines. Satisfactory agreement between predicted and measured data on pressure, temperature, and time histories of main reaction products was obtained.

Keywords: isooctane; detailed kinetic mechanism; autoignition by compression; blue flames

Acknowledgments

The work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 14-13-00082) and the Russian Foundation for Basic Research (grant 15-08-00782).

References

1. Downs, D., J. C. Street, and R. W. Wheeler. 1953. Cool flame formation in a motored engine. *Fuel* 32:279–295.
2. Sokolik, A. S. 1960. *Samovosplamnenie, plama i detonatsiya v gazakh* [Autoignition, flame, and detonation in gases]. Moscow: AN SSSR Publ. 427 p.
3. Basevich, V. Ya., and V. I. Vedenev. 1998. Kineticheskaya interpretatsiya mnogostadiynogo samovosplamneniya parafinovykh uglevodorodov [Kinetic interpretation of self-ignition of paraffin hydrocarbons]. *Khim. Fiz.* 17(5):73–80.
4. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, V. S. Posvyanskii, and S. M. Frolov. 2014. Detal'nyy kineticheskiy mekhanizm mnogostadiynogo okisleniya izobutana [Detailed kinetic mechanism of multistage oxidation of isobutane]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 7:42–45.

5. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, S. N. Medvedev, V. S. Posvyanskii, and S. M. Frolov. 2015. Detal'nyy kineticheskiy mekhanizm okisleniya i gorenija izopentana i isogeksana [Detailed kinetic mechanism of oxidation and combustion of isopentane and isohexane]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 8(1):12–20.
6. Detal'nyy kineticheskiy mekhanizm izooktana [Detailed kinetic mechanism of isoctane]. Available at: www.combex.ru (accessed December 18, 2015).
7. CHEMKIN-PRO Release 15083 (17.04.2009).

Received December 18, 2015

Contributors

Basevich Valentin Ya. (b. 1926) — Doctor of Science in technology, professor, chief research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; consultant, Noncommercial Partnership Center of Pulse Detonation Combustion; basevich@chph.ras.ru

Belyaev Andrey A. (b. 1954) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; specialist, Noncommercial Partnership Center of Pulse Detonation Combustion; belyaevIHF@yandex.ru

Frolov Fedor S. (b. 1981) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; senior specialist, Noncommercial Partnership Center of Pulse Detonation Combustion, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; f.frolov@chph.ru

Frolov Sergey M. (b. 1959) — Doctor of Science in physics and mathematics, head of department, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; scientific head, Noncommercial Partnership Center of Pulse Detonation Combustion, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; professor, National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; smfrol@chph.ras.ru