

37. В. М. Финкель. Физические основы торможения разрушением. М.: Металлургия, 1977.
38. Н. Н. Белов, А. И. Корнеев, А. П. Николаев. Деп. ВИНТИ, № 3319—84 Деп.
39. А. Г. Иванов, О. А. Клецевников, В. И. Цыпкин и др. ФГВ, 1981, 17, 6, 82.
40. Г. И. Канель, Э. Н. Петрова.— В кн.: Детонация. Черноголовка, 1981.
41. Л. П. Орленко. Поведение материалов при интенсивных динамических нагрузках. М.: Машиностроение, 1964.
42. С. А. Новиков, И. И. Дивнов, А. Г. Иванов. ФММ, 1966, 21, 4, 608.
43. В. К. Голубев, С. А. Новиков, Ю. С. Соболев и др. Физико-химическая механика материалов, 1984, 2, 112.
44. В. К. Голубев, С. А. Новиков, В. А. Синицын и др. ПМТФ, 1980, 4, 136.
45. А. М. Молодец, А. Н. Дремин. ФГВ, 1983, 19, 5, 154.
46. Г. И. Канель, С. В. Разоренов, В. Е. Фортков. Докл. АН СССР, 1984, 275, 2, 369.

ДЕТОНАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ С ДОБАВКАМИ МЕТАНОЛА И ФОРМАЛЬДЕГИДА

Ю. А. Борисов, Ю. В. Клепов, В. Н. Простов
(Москва)

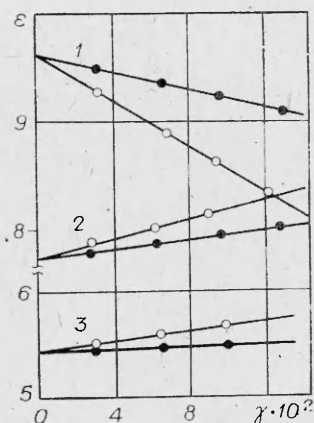
Самовоспламенение углеводородовоздушной смеси перед фронтом пламени при ее сжигании в искровом двигателе внутреннего сгорания является причиной возникновения «детонации» («стука»), препятствующей увеличению степени сжатия и улучшению мощностных и экономических показателей двигателя [1]. Одним из путей увеличения антидетонационной стойкости топлива, т. е. его способности сгорать без самовоспламенения, является использование антидетонационных (АД) добавок. В настоящее время в ряде стран ведутся широкие исследования АД-свойств нефтяных топлив с добавками метанола (CH_3OH). Введение CH_3OH до 5% по объему топлива не требует существенных конструктивных переделок двигателя. Теплота сгорания метанола ниже, чем у бензина (22,7 кДж/г у CH_3OH и 48 кДж/г у бензина), однако температуры и давления, реализуемые в процессе сгорания при использовании бензинов и бензино-метанольных смесей, при одинаковых начальных условиях после сжатия практически идентичны [2].

Следует отметить, что при введении метанола до 5% по массе топлива длительность выгорания заряда, т. е. время нахождения несгоревшей смеси при повышенных температуре и давлении, меняется менее чем на 4%. Несмотря на это, детонационная стойкость топливной смеси с метанолом выше детонационной стойкости бензинов [3]. Поэтому в работах [4, 5] антидетонационный эффект добавок метанола приписывается его большей, чем у бензинов, теплоте парообразования (1,2 Дж/г у CH_3OH и 0,3 Дж/г у бензина при 273 К). При испарении топлива с CH_3OH в процессе сжатия температура ниже, чем в аналогичных условиях для бензино-воздушной смеси. Это понижение препятствует развитию предпламенных реакций, что и приводит, по мнению авторов [4, 5], к увеличению детонационной стойкости. Однако в работе [6] при добавлении CH_3OH в испаренном виде на установке быстрого сжатия зафиксировано, что метанол задерживает развитие предпламенных реакций в углеводородно-воздушной смеси. Вероятно, причина повышения детонационной стойкости такой смеси заключается не только в теплофизических характеристиках метанола, но и в особенностях его окисления. В [7, 8] показано, что окисление CH_3OH в отличие от углеводородов идет через формильный, а не через метильный радикал. Этим, в частности, объясняются отсутствие сажи и малое значение хемиионизационного тока в метаноловоздушных пламенах.

В данной работе исследовалось влияние добавок метанола и формальдегида на АД-стойкость изооктана (2, 2, 4-триметилпентана), изооктаногептановых смесей и бензола. Измерения проводились на моторной уста-

Изменение детонационной стойкости топлив при добавлении CH_3OH (●) и HCHO (+) (уровень детонации 55) (γ — число моделей добавки на 1 моль топлива).

1 — бензол; 2 — изооктан; 3 — 55% изооктана + 45% гептана.

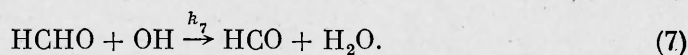
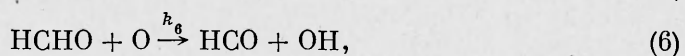
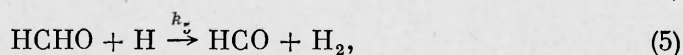
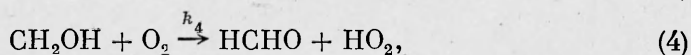
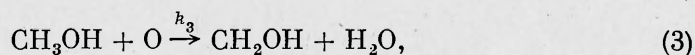
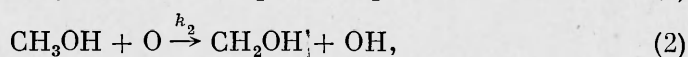
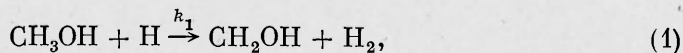


новке УИТ-65, применяемой для оценки антидетонационной стойкости бензинов. Число оборотов двигателя составляло 10 с^{-1} , угол опережения зажигания — 13° поворота коленчатого вала. Для исключения влияния теплоты парообразования CH_3OH топливно-воздушная смесь нагревалась на входе в установку до 420 К . Состав смеси поддерживался стехиометрическим. Антидетонационная эффективность исследуемых добавок оценивалась по изменению степени сжатия ε двигателя при неизменном уровне пульсаций давления в камере сгорания. Интенсивность пульсаций, характеризующая уровень детонации, определялась с помощью детонатора ДП-60.

Результаты экспериментов приведены на рисунке. Метанол при добавлении к изооктану и изооктан-гептановой смеси обладает АД-эффектом, а при добавлении к бензолу ведет себя как продетонатор. Добавки формальдегида (HCHO) приводят к аналогичным эффектам, что подтверждается и результатами работы [9]. Эти данные находят объяснение в рамках общих представлений о самовоспламенении углеводородов.

Самовоспламенение углеводородов может протекать по двум механизмам [1]. При воспламенении по первому механизму наблюдаются фазы развития холодного голубого и горячего пламени, а по второму — только голубого и горячего пламени. Добавка формальдегида, способствуя развитию голубого пламени, эффективно подавляет холоднопламенное окисление [10]. Добавка метанола также препятствует возникновению холодного пламени [6]. Так как самовоспламенение изооктана и гептана происходит с возникновением холодного пламени, а бензола — без этой фазы, то добавки CH_3OH и HCHO в первом случае будут тормозить самовоспламенение, а во втором — способствовать его развитию. Отсутствие разработанного механизма окисления высших углеводородов не позволяет в настоящее время составить детальную картину повышения детонационной стойкости топливной смеси при добавках CH_3OH и HCHO , однако представляется возможным предположить, что химическая природа АД-эффективности CH_3OH заключается в торможении холоднопламенной стадии.

Согласно литературным данным, окисление метанола и формальдегида в основном идет через следующие реакции:



Константы скоростей реакций (1) — (7) приведены в таблице. Если принять, что АД-эффективность добавок CH_3OH и HCHO обусловлена

Константы скоростей реакции (1) — (7) $k = k_0 \exp(-E/RT)$

Номер реакции	k_0 , см ³ /(моль·с)	E , кДж/моль	Литература	Номер реакции	k_0 , см ³ /(моль·с)	E , кДж/моль	Литература
1	$3,4 \cdot 10^{13}$	5,2	[8]	5	$2,5 \cdot 10^{13}$	7,64	[7]
	$3,2 \cdot 10^{13}$	14	[13]		$3,3 \cdot 10^{14}$	21	[8]
2	$1,7 \cdot 10^{12}$	2,3	[7]	6	$4 \cdot 10^{12}$	7,6	[13]
	$1,7 \cdot 10^{12}$	4,5	[8]		$3,2 \cdot 10^{12}$	3,82	[7]
	$1,6 \cdot 10^{12}$	4,6	[13]		$2,3 \cdot 10^{13}$	6,3	[8]
3	$2 \cdot 10^{13}$	4	[7]	7	$5 \cdot 10^{13}$	9,2	[13]
	$4,8 \cdot 10^{13}$	9	[8]		$2,3 \cdot 10^{13}$	3,14	[7]
	$4 \cdot 10^{12}$	8	[13]		$3,9 \cdot 10^{13}$	2,8	[8]
4	10^{12}	12	[7]	7	$5 \cdot 10^{14}$	12,6	[13]
	10^{14}	10	[8]				

скоростью вывода ими из реагирующей смеси активных радикалов OH, H и O,

$$\frac{d[x_n]}{dt} = -k_{ni}[x_n][A],$$

где $[x_n]$ — [OH], [H] или [O]; [A] — [CH₃OH] или [НСНО]; k_{ni} — константа скорости i -й реакции, то соотношение глубины превращения радикалов за время, когда концентрация А не успевает существенно измениться, будет определяться выражением

$$\frac{[x_m]}{[x_m]_0} = \left(\frac{[x_n]}{[x_n]_0} \right)^{k_{mi}/k_{nj}}, \quad (8)$$

где $[x_n]_0$ — концентрации OH, H и O до начала окисления добавки, уровень которых задается окислением углеводорода и не зависит от типа добавки. Из (8) следует, что наибольшее изменение претерпевает концентрация гидроксила, которая и определяет скорость убыли углеводородного топлива перед фронтом пламени [11]. Отношение скорости гибели OH при этом в случае, когда $[CH_3OH]_0 = [НСНО]_0$, определяется отношением констант k_3 и k_7 . Из таблицы видно, что $k_7/k_3 > 1$ и, следовательно, формальдегид должен эффективнее метанола тормозить холоднотемпературное окисление. Следует также отметить, что в процессе нефтепереработки для повышения детонационной стойкости бензинов в них постоянно увеличивается доля ароматических углеводородов [12]. В соответствии с полученными данными эффективность метанола как антидетонатора должна уменьшаться в бензинах с одинаковой детонационной стойкостью, но разным содержанием ароматических углеводородов, что и наблюдалось в экспериментах [3, 5].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
2. Alcohols as motor fuel. SAE (Progr. Technol., Ser. N 19), Warrendall, Pa., 1980.
3. Ю. А. Борисов, И. М. Никитин, В. Н. Простов. — В кн.: Рабочие процессы в двигателях внутреннего сгорания. М.: Изд-во МАДИ, 1980.
4. R. M. Tillman, O. L. Spilman, J. M. Beach. SAE Prepr., N 750118, 1975.
5. A. Koenig, W. Lee, W. Beruhardt. SAE Pap., N 760545, 1976.
6. И. М. Никитин, В. Н. Простов, В. А. Гладких. — В кн.: Элементарные процессы в химически реагирующих средах. М.: Изд-во МФТИ, 1983.
7. D. Arnowitz e. a. 17-th Symp. (Intern.) on Combustion. N. Y., 1978.
8. J. Vandooren, P. J. Van Tiggelen. 18-th Symp. (Intern.) on Combustion. N. Y., 1981.
9. D. Downs, A. Walsh, R. W. Wheeler. Phil. Trans. Roy. Soc. 1951, A, 243.
10. G. N. Chamberlain, A. Walsh. 3-rd Symp. on Combustion. N. Y., 1949.

11. Г. И. Ксандопуло. Химия пламени. М.: Химия, 1980.
 12. А. А. Гуреев, Ю. М. Жаров, Е. В. Смидович. Производство высокооктановых бензинов. М.: Химия, 1981.
 13. С. К. Westbrook, F. L. Dryer. Comb. Flame, 1980, 37.

Поступила в редакцию 2/VII 1985

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ДАТЧИК ИМПУЛЬСНОГО ДАВЛЕНИЯ

К. Э. Бернотас, А. А. Грицюс, С. Г. Жиленис,
 Ч. К. Петровский
 (Вильнюс)

Для измерения импульсных давлений в газах и конденсированных средах наиболее часто применяются датчики на основе пьезоэлектрических [4—4] и манганиновых [5—6] преобразователей давления. Недостаток пьезоэлектрических преобразователей состоит в большом удельном сопротивлении (10^{11} — 10^{12} Ом·м), из-за чего требуются специальные соединительные линии и согласующая аппаратура.

Манганиновые преобразователи, наоборот, обладают очень низким удельным сопротивлением ($5 \cdot 10^{-7}$ Ом·м) и к тому же малым коэффициентом чувствительности к давлению. Поэтому они мало пригодны для измерения давления ниже нескольких сот мегапаскалей.

Указанных недостатков не имеют преобразователи на основе чувствительных к объемному сжатию полупроводниковых материалов, в основном германия, антимонида галлия и твердых растворов арсенидов галлия и алюминия [7—9]. Они обладают сопротивлением в несколько сот ом и в десятки раз большим коэффициентом чувствительности к давлению, чем манганин. На наш взгляд, наиболее перспективны полупроводниковые преобразователи на основе твердых растворов арсенидов галлия и алюминия. Наряду с высокой чувствительностью к давлению (0,3—0,6 В/100 МПа), которая слабо зависит от температуры (0,03—0,05 %/К), они имеют высокую линейность зависимости сопротивления от давления (в диапазоне 0—100 МПа нелинейность менее 1,5%).

В данной работе приведена конструкция датчиков на основе полупроводниковых преобразователей из твердых растворов арсенидов галлия и алюминия и примеры их использования для регистрации и измерения давления при горении пороха.

Конструкция датчика приведена на рис. 1. Полупроводниковый преобразователь 1 помещен в полость 2, образованную корпусом 5 и приваренной к нему гибкой мембраной 3. Полость 2 заполнена кремнийорганической жидкостью. Корпус и мембрана выполнены из высокопрочных, коррозионно-стойких сталей. К корпусу мембрана приварена с помощью кольца 4. В основании корпуса размещены два герметичных электропровода в виде проволок 6, обеспечивающих подключение преобразователя к измерительной цепи. Изоляция 7 электропроводов выполнена из стекла.

Сущность принципа работы датчика состоит в следующем. При действии измеряемого давления мембрана изгибается, сжимая заключенную в полости жидкость, которая, в свою очередь, сжимает полупроводниковый преобразователь, изменяя его электрическое сопротивление. При снятии давления жидкость расширяется, возвращая мембрану в исходное положение.

Максимальное измеряемое давление p_{\max} для датчика данной конструкции может быть определено из условия упругости для наиболее напряженной точки мембраны, которой, согласно [10], является ее центр:

$$\sigma_r = \sigma_t = \frac{3 - \mu}{1 - \mu} \frac{E \omega_0^2}{4r^2} \leq \sigma_{\text{упр}}, \quad (1)$$

где σ_r , σ_t — радиальная и тангенциальная составляющая напряжения