

По результатам работы можно сделать следующие выводы.
С помощью волновой теории зажигания впервые определена зависимость длительности стадий процесса воспламенения конденсированного вещества накаленной поверхностью ($\tau_{ин}$, τ_0 , τ_3) при параболическом законе взаимодействия исходных реагентов от основных параметров задачи: безразмерного перепада температур Θ_n и глубины превращения в промежуточной волне горения η_k .

Показано, что при постоянном Θ_n зависимость $\tau_{ин}$, τ_0 , τ_3 от параметра γ носит линейный характер.

Доказано, что при $\gamma \Rightarrow 0$ рассмотренный случай не сводится к закономерностям зажигания, характерным для реакций нулевого порядка.

Результаты численного решения исходной системы уравнений с помощью ЭВМ подтвердили правильность допущений, положенных в основу теории, а также основные выводы приближенного анализа.

Установлено, что длительность стадии зажигания определяется из следующего условия: зажигание произошло, если сформировалась зона реакции, способная к самостоятельному распространению по веществу без подвода энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93—02—16750).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. // Докл. АН СССР. — 1972. — 204. — С. 366—369.
2. Мержанов А.Г. // Успехи химии. — 1976. — 45, № 5. — С. 827—848.
3. Алдушин А.П., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. // Докл. АН СССР. — 1972. — 204.
4. Алдушин А.П., Мартымянова Т.М., Мержанов А.Г. и др. // ФГВ. — 1972. — № 2.
5. Сеплярский Б.С. Химическая физика горения и взрыва // Горение конденсированных систем: Сборник. — Черногловка, 1986. — С. 98—101.
6. Сеплярский Б.С. // Докл. АН СССР. — 1988. — 300, № 1. — С. 96—99.
7. Мержанов А.Г. // Докл. АН СССР. — 1977. — 233, № 6. — 1130 с.
8. Мержанов А.Г., Аверсон А.Э. Современное состояние тепловой теории зажигания / Ин-т хим. физики АН СССР. — М., 1970. — 64 с.
9. Вилюнов В.Н. Теория зажигания конденсированных веществ. — Новосибирск: Наука, 1974. — 190 с.
10. Алдушин А.П., Зельдович Я.Б., Худяев С.И. // ФГВ. — 1978. — 15, № 6. — С. 20—27.
11. Амосов А.П. // Докл. АН СССР. — 1978. — 243, № 3. — 673 с.

142432, п. Черногловка,
ИСМ РАН

Поступила в редакцию
10/VI 1993,
после доработки — 14/III 1994

УДК 541.126

*В.Я. Басевич, А.А. Беляев, В. Брандштетер,
М.Г. Нейгауз, Р. Ташл, С.М. Фролов*

МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ИЗООКТАНА И *n*-ГЕПТАНА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К УСЛОВИЯМ ДВС

Предложен детальный кинетический механизм окисления изооктана, *n*-гептана и их смесей в воздухе (число частиц 43, число реакций 284), удовлетворительно описывающий особенности низко- и высокотемпературного окисления при начальной температуре 800—1200 К, давлении 15—40 ата и выше и коэффициенте избытка горючего 0,5—2. Получены сокращенные механизмы для описания самовоспламенения топлива с октановым числом 90 и насчитывающие 27 частиц (38 реакций) и 18 частиц (22 реакции).

Введение

Кинетические схемы для описания горения в двигателях внутреннего сгорания (ДВС) должны отражать феноменологию процессов, характерных для окисления углеводородов при высоких давлениях и умеренных темпера-

© В.Я. Басевич, А.А. Беляев, В. Брандштетер, М.Г. Нейгауз, Р. Ташл, С.М. Фролов, 1994.

турах, т.е. должны содержать в себе так называемые низко- и высокотемпературные механизмы окисления [1]. Это важно, поскольку параллельное существование двух механизмов приводит к двустадийности, а из-за двустадийности у углеводородов существенно расширяются пределы и изменяется характер самовоспламенения.

Реакция в области двустадийности протекает по сложному закону, отражая на первой стадии периода индукции закономерности, характерные для холодного пламени (состав продуктов, зависимость скорости реакции от температуры и давления), а на второй — для высокотемпературного воспламенения. В области низких температур и высоких давлений в предпламенном периоде кинетика реакций в основном соответствует первой стадии двустадийного самовоспламенения, иногда — вплоть до горячего самовоспламенения («горячего взрыва»); при высоких температурах и низких давлениях — второй стадии. Как показывает качественный анализ [1], а также количественные оценки [2], аномальное горение в ДВС («стук») может быть обусловлено двустадийностью.

Парафиновые углеводороды, начиная с C_2 , и некоторые другие классы углеводородов и их производных проявляют ярко выраженную двустадийность при самовоспламенении. Имеются классы структур и топлив, которые менее склонны к этим явлениям, не образуют холодных пламен и одновременно являются стойкими к возникновению стука. Изооктан и *n*-гептан в большой степени характеризуют топлива, применяемые в двигателях с искровым зажиганием.

Общая архитектура реакционной схемы окисления *n*-гептана и изооктана должна включать в себя окисление метана (в том числе H_2 , CO и H_2CO), углеводородов C_2 (этан, этилен, ацетилен), высших углеводородов разного строения и их кислородсодержащих соединений (спирты, альдегиды, эфиры и др.). Однако более или менее удовлетворительно разработаны лишь схемы окисления метана и метилового спирта. Схемы окисления углеводородов C_2 и высших углеводородов разработаны в заметно меньшей степени. Тем не менее в литературе имеются различные варианты детальных кинетических механизмов (ДКМ) окисления изооктана и *n*-гептана. В [3, 4] предлагаются механизмы окисления *n*-гептана, описывающие развитое горение в пламени. Реакций, описывающих самовоспламенение, эти механизмы не содержат.

В работе [5] сообщается о построении кинетического механизма окисления двух изооктанов: *n*-октана и 2,2,4-триметилпентана. Изложены принципы, положенные в основу кинетического механизма. Механизм состоит из 500 реакций, в которых участвуют 70 частиц. Поскольку пути реакций для указанных октанов не совпадают, для каждого из них нужны соответственно 60 и 62 частицы и около 350 реакций. Сам детальный кинетический механизм в [5] не представлен, но указано, что его полное описание имеется в труднодоступной работе [6].

Механизм окисления *n*-гептана, предложенный в [7], содержит 620 частиц и 2300 элементарных реакций. Он получен с помощью ЭВМ по специальному кинетическому алгоритму. Работа [7] — качественно новый шаг в построении детальных кинетических схем. Механизм окисления *n*-гептана в [7] может претендовать на роль неэмпирического механизма. К сожалению, этот механизм полностью не опубликован.

В [8] приведено описание относительно короткой реакционной схемы окисления *n*-гептана, но сама схема отсутствует. В [9] сообщается о полностью эмпирической схеме окисления *n*-гептана, состоящей из 4-х реакций с участием 5 частиц.

Для температур не менее 800—850 К у авторов имеется подробный неэмпирический механизм окисления *n*-гептана, разработанный с группой специалистов Штуттгартского Технического Университета (ФРГ). Механизм содержит 802 элементарные реакции с участием 67 частиц. Предварительные расчеты по указанной кинетической схеме показали, что она не отражает особенности холодного самовоспламенения *n*-гептана.

Резюмируя изложенное, отметим, что, несмотря на кажущееся многообразие, фактически имеются лишь два неэмпирических ДКМ окисления

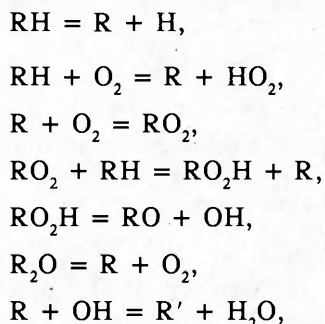
изооктана и *n*-гептана. Они содержат большое число реакций и частиц, имеют блоки самовоспламенения и горения. Указанные механизмы полностью нигде не опубликованы. По отношению к ним остальные механизмы следует признать полуэмпирическими, так как последние содержат эмпирические формальные брутто-реакции. Брутто-реакции вводятся в схему в основном для редукции высших углеводородов и их производных до молекул и частиц, содержащих намного меньшее число атомов. Однако использование известных полуэмпирических механизмов оказалось невозможным по следующим причинам: они или не содержат блоки самовоспламенения [3, 4], или недоступны для ознакомления и применения [8], или чрезмерно упрощены [9].

В данной работе предложен и исследован новый ДКМ окисления изооктана, *n*-гептана и их смесей в воздухе.

Кинетический механизм окисления изооктана (2,2,4-триметилпентана) и *n*-гептана и его проверка

При разработке механизма исходили из того, что он должен отражать все особенности поведения углеводородных топлив в ДВС, в том числе и те, которые необходимы для правильного описания газофазных реакций при высоких давлениях [10]. Для того, чтобы механизм передавал все особенности многостадийного самовоспламенения углеводородов, в нем использовали открытый ранее и практически общепризнанный принцип возникновения стадийности [1, 11, 12]. Считается, что при низкой температуре разветвление просходит при распаде алкилперекисей, при более высокой — при распаде перекиси водорода и в реакциях формальдегида, а далее — в реакции атома H с кислородом. Смена механизма происходит как следствие повышения температуры из-за распада алкилперекисного радикала RO_2 .

Кинетический механизм содержит два блока реакций. Первый из них — блок самовоспламенения. Он состоит из 29 реакций и 13 частиц, представляющих окисление *n*-гептана и изооктана, а также их смесей. В нем содержатся эмпирические брутто-реакции, которые записаны в форме, принятой для описания элементарных процессов. При их суммарном рассмотрении нигде не нарушаются физико-химические принципы и законы. В блоке самовоспламенения содержатся реакции, которые при определенных критических условиях описывают холодное пламя и двустадийность. В нем также имеются реакции (отдельно для изооктана и *n*-гептана), конкуренция которых обеспечивает переход от низко- к высокотемпературному окислению. Указанный блок содержит также эмпирические реакции редукции, осуществляющие переход от углеводородов C_7-C_8 к углеводородам C_1-C_2 . Блок реакций самовоспламенения отличается от предложенных ранее в литературе, хотя основные взаимодействия внутри блока представлены известными процессами ($R = C_7H_{15}, C_8H_{17}$):



после которых следуют другие реакции распада и окисления получающихся радикалов и молекул.

Второй блок — неэмпирический ДКМ окисления углеводородов $C_1 - C_2$, состоящий из 255 реакций с участием 30 частиц. Указанный

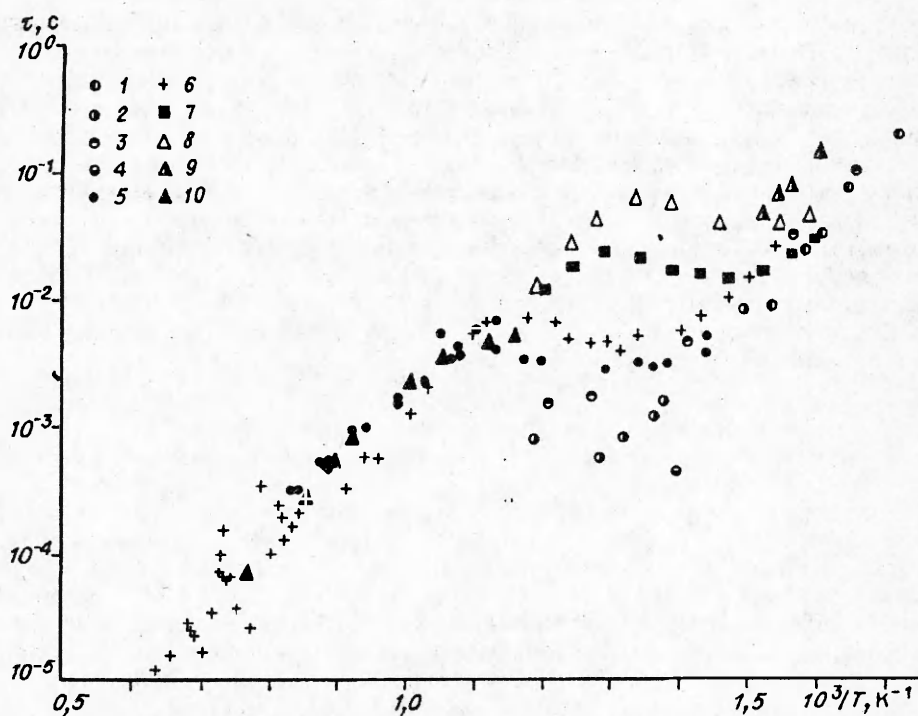


Рис. 1. Экспериментальные данные по времени задержки самовоспламенения для стехиометрических смесей *n*-гептан — изооктан — воздух при начальном давлении $p_0 = 15$ ата.
n-гептан — воздух: 1 — [23], [8], 2 — [14], 3 — [17], 4 — [15], 5 — [16]; 40 % *n*-гептан + 60 % изооктан — воздух: 6 — [18];
 10 % *n*-гептан + 90 % изооктан — воздух: 7 — [20]; изооктан — воздух: 8 — [19], 9 — [14], 10 — [22].

механизм описан в [13]. В данной работе он модифицирован для высоких давлений.

Полный механизм окисления изооктана и *n*-гептана будет представлен в отдельной статье. Цель данной статьи — проверка механизма путем сравнения с имеющимися экспериментальными данными.

Для проведения кинетических расчетов применяли вычислительную программу, соответствующую идеализированному процессу адиабатического самовоспламенения при постоянном объеме ($V = \text{const}$). Такой процесс описывается системой уравнений, представляющей материальный и тепловой балансы химической реакции [12]

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_j W_{ij},$$

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = \sum_{ij} h_{ij} W_{ij}.$$

Здесь n_j — концентрация частиц j ; t — время; T — температура; ρ — плотность; c_v — теплоемкость при постоянном объеме; W_{ij} и h_{ij} — скорость и теплота реакции i -го элементарного акта с участием j -й частицы.

Начальные условия формулируются следующим образом:

$$n_j(0) = n_{j0}, \quad T(0) = T_0.$$

Наиболее подходящими для проверки ДКМ, предназначенного для описания процессов в двигателях, являются эксперименты, проведенные на машинах адиабатического сжатия и в ударных трубах. Как правило, такие эксперименты соответствуют диапазонам температур, давлений и составов, наиболее близким к условиям в ДВС. В этой связи работы [14—23] являются основополагающими. Данные опытов из 14—23 сведены на рис. 1,

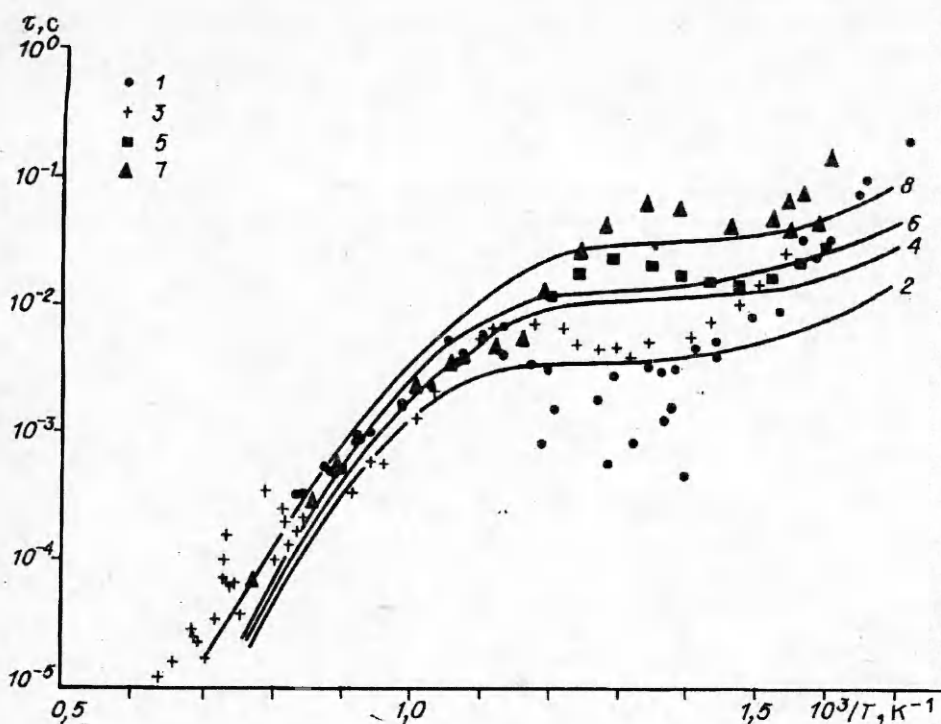


Рис. 2. Сравнение расчетных (кривые) и измеренных (точки) задержек самовоспламенения стехиометрических смесей *n*-гептан — изооктан — воздух при $p_0 = 15$ ата.
 1, 2 — *n*-гептан — воздух; 3, 4 — 40 % *n*-гептан + 60 % изооктан — воздух; 5, 6 — 10 % *n*-гептан + 90 % изооктан — воздух; 7, 8 — изооктан — воздух.

где приведены экспериментальные точки, относящиеся к начальному давлению $p_0 = 15$ ата. При этом для получения единого графика данные [20] были приведены к указанному давлению по найденным в эксперименте зависимостям.

Из рассмотрения рис. 1 видно, что как для изооктана (где сведены 3 группы данных разных авторов), так и в еще большей степени для *n*-гептана (5 групп данных) наблюдается заметный разброс опытных точек: для одних и тех же условий опытов задержки самовоспламенения отличаются до 6—7 раз. Более того, разные авторы наблюдали принципиально отличающиеся зависимости $\lg \tau$, $1/T$ для изооктана. Так, по данным [19] у изооктана имеется S-образный ход кривой $\lg \tau(1/T)$, обусловленный переходом от низко- к высокотемпературному окислению. А в работе [22] сказано (соответствующие точки в [22] не приводятся), что ниже 1000 К “задержки самовоспламенения изооктана возрастают монотонно, в то время как у *n*-гептана уменьшаются”. Наблюдаемые расхождения, по-видимому, связаны с применением разных методик и разных способов оценки экспериментальных параметров.

Следовательно, при сопоставлении расчетов и опытов нелогично ожидать более высокой точности, чем точность самых экспериментов. Например, из расчетов [24] следует, что механизм, предложенный в [25], дает расхождение с экспериментом до трех раз. По нашему мнению, иначе и не может быть, так как опыт кинетических исследований свидетельствует о том, что точность констант скоростей реакций (кроме небольшого числа ключевых реакций) можно оценить коэффициентом 2—3, а в некоторых случаях — до 10. Кроме того, в больших кинетических схемах подавляющее большинство констант скоростей получены в оценочных расчетах, а не в экспериментах. Там, где объявляется высокая точность, — это результат подгонки для определенных условий по давлению, температуре и составу. В

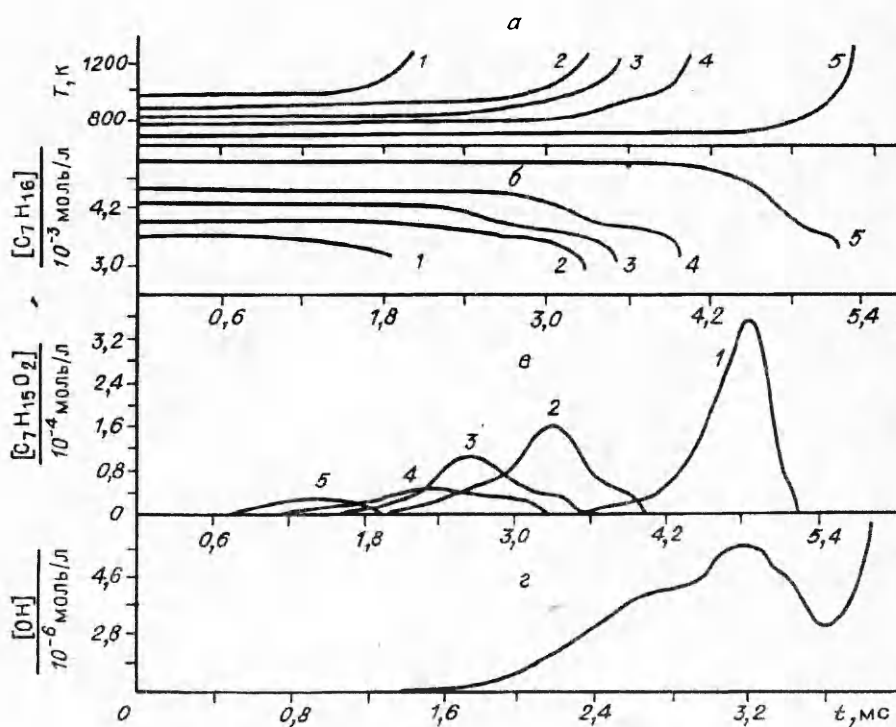


Рис. 3. Расчетные зависимости температуры (а), концентрации *n*-гептана (б), концентрации гептанового перекисного радикала $C_7H_{15}O_2$ (в) и концентрации гидроксильного радикала ($T_0 = 750$ К) (г) при самовоспламенении стехиометрической *n*-гептановоздушной смеси при $p_0 = 15$ ата.

T_0 , К: 1 – 950, 2 – 870, 3 – 800, 4 – 750, 5 – 670.

более широком диапазоне условий такая высокая точность вряд ли может быть гарантирована.

Сопоставление расчетных результатов с опытными данными делается по продолжительности периода индукции, определяемой по температурным кривым самовоспламенения. Окончанием периода индукции считали резкий подъем градиента температуры, предельное значение которого принято равным $dT/dt = 10^7$ К/с [26]. Анализировались и другие приемлемые определения периода индукции [19, 27]. Оказалось, что при разных критериях начала самовоспламенения конечный результат сильно не меняется.

На рис. 2 представлены результаты расчетов задержек самовоспламенения для ряда стехиометрических топливоздушных смесей при начальном давлении $p_0 = 15$ ата. Кривые — результат вычислений, точки — опыты (см. рис. 1). Все линии в координатах $\lg \tau$, $1/T$, обнаруживают S-образность, в которой проявляется существование двух механизмов окисления — низкотемпературного ($T_0 < 700$ К) и высокотемпературного ($T_0 > 900$ К). В диапазоне $700 < T_0 < 900$ К находится переходная область, где характер самовоспламенения — двухстадийный. Из рис. 2 видно, что наибольшие значения τ у изооктана, а наименьшие — у *n*-гептана. Их различие в большей степени проявляется при низких T ; при высоких температурах задержки самовоспламенения различных топлив сближаются. В области $T = 800 \div 1200$ К совместно работают оба механизма. Они и определяют фактически реализуемое поведение изооктана, *n*-гептана и их смесей. Поэтому целесообразно рассмотреть конкретные зависимости, обнаруживаемые в расчетах для разных топлив.

На рис. 3, а представлено развитие во времени процесса самовоспламенения для *n*-гептана при разной начальной температуре. Двухстадийность выражается в виде первоначального разгона реакции, ее дальнейшего тормо-

Т а б л и ц а 1

T, К	c	
	формальдегид	перекись
590	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$3,24 \cdot 10^{-4}$
670	$9,90 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$
750	$4,62 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$
800	$2,49 \cdot 10^{-4}$	$3,43 \cdot 10^{-7}$
870	$3,64 \cdot 10^{-4}$	$4,12 \cdot 10^{-8}$
950	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$9,40 \cdot 10^{-9}$

жения с последующим новым разгоном вплоть до самовоспламенения. Первоначальный разгон реакции — это вспышка холодного пламени, которая в экспериментах регистрируется в виде скачка давления и свечения возбужденного формальдегида. Однако свечение — побочный процесс, и для правильного расчета скорости тепловыделения его кинетическое описание не требуется.

Видно, что по мере роста T_0 на кривой $T(t)$ двустадийность, характеризующая скачком температуры, становится менее выраженной и уже при $T_0 > 870$ К внешне самовоспламенение ведет себя, как одностадийное. Двустадийность обнаруживается и на кривых расходования *n*-гептана в периоде задержки самовоспламенения (рис. 3, б). При низких температурах в момент холоднотемпературной вспышки расходуется до 25 % исходного топлива, а при более высокой температуре — несколько меньшее количество.

На рис. 3, в представлены расчетные профили концентраций гептанового перекисного радикала $C_7H_{15}O_2$. Все кривые имеют максимум. При низких температурах этот максимум оказывается наибольшим. Именно через этот радикал проходит цепь реакций, ведущих к разветвлению в низкотемпературном механизме, и его максимум отвечает максимальной скорости реакции в холодном пламени. После достижения максимума концентрации начинает доминировать распад указанного радикала вследствие возросшей температуры. На этом этапе развития реакции низкотемпературный механизм уже не может существенно влиять на ход процесса. В силу вступает высокотемпературный механизм, для которого радикал $C_7H_{15}O_2$ не нужен, и доводит окисление до самовоспламенения.

Интересно проследить за профилем радикала OH, концентрацией которого определяется скорость процесса окисления независимо от того, относится эта скорость к низко- или высокотемпературному процессу (рис. 3, г). Первый максимум относится к вспышке холодного пламени, а резкое возрастание в конце периода индукции соответствует возросшей скорости окисления при его переходе в горение.

Аналогичные кривые получаются для изооктана с той лишь разницей, что задержки холодного пламени τ_1 , горячего взрыва τ_2 и суммарная задержка самовоспламенения $\tau = \tau_1 + \tau_2$ соотносятся по-другому.

Можно сделать приближенное сравнение между расчетными и регистрируемыми в эксперименте концентрациями. Для сравнения выбрали промежуточные продукты, играющие важную роль в процессе воспламенения — формальдегид и гидроперекись изооктана. Расчетные объемные концентрации этих продуктов при самовоспламенении стехиометрической изооктано-воздушной смеси для $p_0 = 15$ ата представлены в табл. 1. Опытные данные, полученные в детонационных условиях на двигателе, работающем на изооктане при степени сжатия $\epsilon = 9,9$ и числе оборотов $n = 1500$ мин⁻¹, имеют следующие максимальные значения [28]: альдегиды — $9 \cdot 10^{-4}$, сумма органических перекисей и перекиси водорода — $1,6 \cdot 10^{-5}$. Очевидно, что какого-либо количественного соответствия искать здесь нельзя вслед-

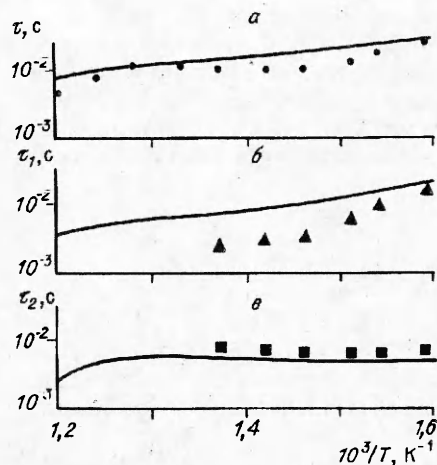


Рис. 4. Сравнение расчетных (кривые) и измеренных ([20], точки) задержек самовоспламенения для смеси 10 % *n*-гептан + 90 % изооктан — воздух (коэффициент избытка горючего $\varphi = 0,9$) при начальной плотности $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

a — суммарная задержка τ , *b* — задержка холодного пламени τ_1 , *c* — задержка горячего взрыва τ_2 .

ствие неопределенности условий в двигателе, однако по порядку величин указанные концентрации сопоставимы.

До сих пор речь шла о суммарных задержках самовоспламенения. Рассмотрим отдельно задержки холодного (τ_1) и горячего (τ_2) пламени. Известно, что при двустадийном самовоспламенении τ_2 по мере роста T_0 в определенном интервале не уменьшается, как это

вообще характерно для зависимости скорости реакции от температуры, а увеличивается. Такого рода зависимость обнаруживается и в расчетах (рис. 4). Отметим, что τ_1 определяли в расчетах по положению максимума концентрации гидроперекиси изооктана.

Из сопоставления кривых $T(t)$, рассчитанных при одной начальной температуре для топлив с разными октановыми числами (ОЧ), можно видеть, что по мере роста ОЧ задержки самовоспламенения увеличиваются. При $T_0 = 670, 750$ и даже 800 К двустадийность всюду обнаруживается по скачкообразному росту температуры, а при $T_0 = 1150$ К двустадийности уже не видно. Кривые на рис. 5 дают представление задержек самовоспламенения в координатах $\lg \tau - \text{ОЧ}$.

После холодного пламени в течение периода задержки τ_2 в экспериментах давление продолжает несколько возрастать. Это хорошо видно по данным [16]. На кривых $T(t)$, демонстрировавшихся выше, можно проследить за аналогичным ростом температуры, так что эта качественная зависимость также выполняется.

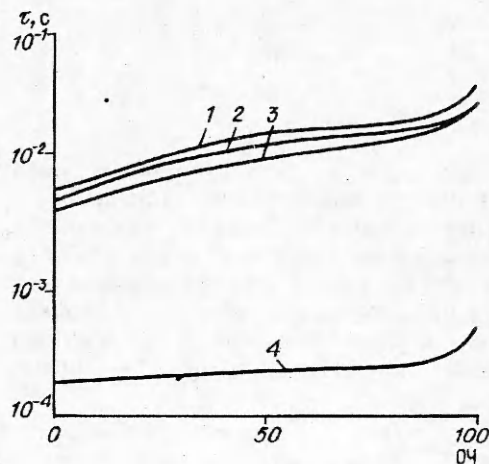


Рис. 5. Влияние октанового числа топлива на задержку самовоспламенения смесей *n*-гептан—изооктан—воздух при $p_0 = 15$ ата.
 T_0 , К: 1 — 670, 2 — 750, 3 — 800, 4 — 1150.

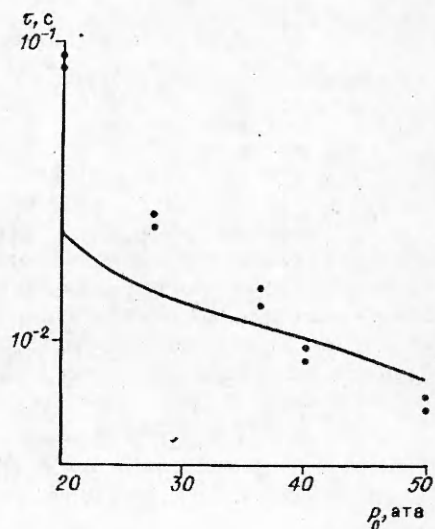
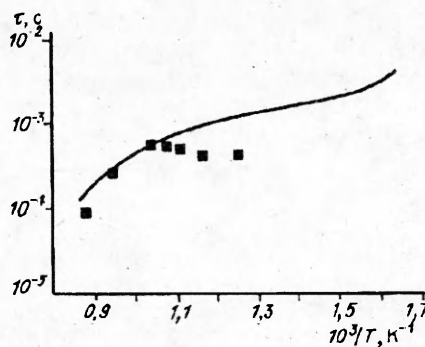


Рис. 6. Сравнение расчетной (кривая) и измеренной ([29], точки) зависимостей задержки самовоспламенения бедной изооктановоздушной смеси ($\varphi = 0,5$) от начального давления при $T_0 = 798$ К.

Рис. 7. Сравнение расчетной (кривая) и измеренной ([23], точки) зависимостей задержки самовоспламенения стехиометрической смеси *n*-гептан — воздух от температуры при $p_0 = 42,5$ ата.



Опытные данные для высоких давлений ($p_0 > 40$ ата) немногочисленны. На рис. 6 показана зависимость суммарной задержки самовоспламенения бедной изооктановоздушной смеси ($\varphi = 0,5$) от давления в условиях экспериментов [29]. Как в расчете, так и в эксперименте с увеличением да-

вления задержки самовоспламенения уменьшаются, только в расчете несколько медленнее. По мере роста давления роль двустадийности возрастает, что находится в полном соответствии с известной феноменологией.

Для стехиометрической смеси *n*-гептана сравнение расчетных и опытных результатов при высоких давлениях может быть сделано только для $T_0 > 800$ К (при более низких температурах экспериментальные данные отсутствуют). Такое сравнение с данными опытов [23] показывает, что расчеты дают удовлетворительный прогноз (рис. 7).

Проведены также систематические расчеты с топливом, имеющим ОЧ = 90 (смеси 10 % *n*-гептана + 90 % изооктана) для области температур 800—1200 К при давлении ≥ 40 ата и коэффициенте избытка горючего в воздухе $\varphi = 0,5 \div 2$, хотя соответствующие экспериментальные данные отсутствуют. Отмечено, что в богатых смесях ($\varphi = 2$) обнаруживается так называемый отрицательный температурный коэффициент для зависимости задержек самовоспламенения от температуры, характерный для холоднопламенной области окисления. Это указывает на тот известный факт, что в богатых смесях холоднопламенные явления и стадийность выражены сильнее, чем в стехиометрических и бедных смесях.

Все сказанное выше относится к полной кинетической схеме, состоящей из блока реакций $C_1 - C_2$ и блока самовоспламенения и редукции.

Далее проводилось сокращение механизма согласно процедуре [30]. В параметры процедуры отбора решающих элементарных реакций на ЭВМ заложили относительно высокую точность с тем, чтобы результаты расчетов по сокращенной схеме практически совпадали с результатами расчетов по полной схеме во всей области исследованных условий. Так, для смеси с ОЧ = 90 получили сокращенную схему, в которой 27 частиц участвуют в 38 реакциях.

Попытки еще большего сокращения механизма приводили к потере точности. Это видно из табл. 2. Например, при изменении параметра точности отбора ($EP1$ в табл. 2) от 0,25 до 0,50 для условий самовоспламенения стехиометрической смеси 10 % *n*-гептана + 90 % изооктана при $T_0 = 800$ К и $p_0 = 40$ ата относительная величина отклонения задержки самовоспламенения для короткой схемы τ' от задержки самовоспламенения для полной схемы τ , равная $\delta = |\tau' - \tau|/\tau$, возрастает до 107 %. Но зато при этом число частиц уменьшается до 21, а число реакций до 20.

Таблица 2

$EP1$	τ' , мс	Σj	Σi	δ , %
0,25	5,31	30	32	0,10
0,33	5,34	26	27	0,56
0,37	5,90	24	24	11,10
0,40	7,99	23	23	50,50
0,45	10,69	22	21	101,30
0,50	11,00	22	20	107,00

Самая короткая сокращенная схема окисления для смеси с $O_2 = 90$, более или менее удовлетворительно согласующаяся с опытными данными и с результатами расчетов задержек самовоспламенения по полной схеме во всей указанной выше области начальных условий, насчитывает 22 реакции с участием 18 частиц.

Выводы

В результате проведенной работы предложен детальный кинетический механизм окисления изооктана, *n*-гептана и их смесей в воздухе (число частиц 43, число реакций 284), достаточно удовлетворительно описывающий особенности низко- и высокотемпературного окисления в области $T_0 = 800 - 1200$ К, $p_0 = 15 - 40$ ата и выше, $\varphi = 0,5 \div 2$. Получен вариант сокращенного механизма для $O_2 = 90$ — число частиц 27, число реакций 38 — с большой точностью повторяющий решения полной схемы в режиме периода индукции. Более короткий вариант сокращенного механизма, содержащий 22 реакции и 18 частиц удовлетворительно согласуется с расчетами по полной схеме и с опытными данными.

Детальный кинетический механизм состоит из неэмпирического блока реакций окисления углеводородов $C_1 - C_2$ и блока самовоспламенения и редукции для изооктана и *n*-гептана, содержащего ограниченное число формальных эмпирических брутто-реакций. Такое построение детального кинетического механизма дает основание предположить, что он может быть использован для решения ряда новых вопросов. Так, в частности, при расширении кинетической базы он может быть использован для анализа химических процессов образования токсичных выбросов (окиси углерода, окиси азота из воздуха и топливного азота, полициклических ароматических углеводородов, сажи, соединений серы и др.).

Авторы признательны Д.А. Детковскому за помощь при выполнении расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. — М.: Изд-во АН СССР, 1960.
2. Frolov S.M., Gelfand B.E., Tsyganov S.F. Initiation of a detonation wave due to multistage self-ignition // *Progr. Astron. Aeron.* Vol. 133. Dynamics of Detonations and Explosions — Detonations. — N.Y.: AIAA Inc., 1990. — P. 133.
3. Warnatz J. // Temperature of combustion of alkanes up to octane // *Proc. 20th Symp. (Int.) on Combustion.* Pittsburgh, Pennsylvania. — 1984. — P. 845.
4. Bui-Pham M., Seshadri K. Comparison between experimental measurements and numerical calculations of the structure of heptane-air diffusion flames // *Combust. Sci. and Techn.* — 1991. — V. 79. — P. 293.
5. Axelsson E.I., Brezinsky K., Dryer F.L. et al. Chemical kinetic modeling of the oxidation of large alkane fuels: *n*-octane and iso-octane // *Proc. 21th Symp. (Int.) on Combustion.* Pittsburgh, Pennsylvania. — 1987. — P. 783.
6. Axelsson E.I., Brezinsky K., Dryer F.L. et al. A detailed chemical kinetic reaction mechanism for oxidation of *n*-octane and iso-octane // Lawrence Livermore National Laboratory. Report UCRL-94449. — 1986.
7. Chevalier C., Goyal G., Louessard P., Warnatz J. Simulation of auto-ignition chemistry in hydrocarbon-air mixtures // *Proc. Joint Meeting of the Soviet and Italian Sections of the Combustion Inst. Pisa.* — 1990. — P. 5—10.
8. Poppe Ch., Schreiber M., Griffiths J.F. Modeling of *n*-heptane auto-ignition and validation of the results // *Proc. Joint Meeting of the British and German Sections of the Combustion Inst. Cambridge.* — 1993. — P. 360.
9. Muller U.S., Peters N., Linan A. Global kinetic for *n*-heptane ignition at high pressures // *Proc. 24th Symp. (Int.) on Combustion.* Pittsburgh, Pennsylvania, 1992. — P. 777.
10. Robinson P.J., Hoibrook K.A. Unimolecular Reactions. — London, 1972.
11. Lewis G., von Elbe G. Combustion, Flames and Explosions of Gases. — N.Y.: Academic Press, 1961.
12. Kondratiev V.N. Comprehensive Chemical Kinetics. — N.Y.: Elsevier Publ., 1969.
13. Basevich V.Ya. Chemical kinetics in the combustion processes // *Handbook of Heat and Mass Transfer* / Ed. by N.P. Cheremisinoff. — Houston: Gulf Publ. Co., 1990. — P. 769.
14. Teichmann H. Reaktionskinetische Untersuchungen zum Klopfvorgang. 11. Die Selbstentzündung von Kohlenwasserstoff — Luftgemischen und das Klopfen im Otto-Motor // *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie.* — 1941. — V. 47. — P. 297.
15. Scheuermeyer M., Steigerwald H. // *Motortechn. Z.* — 1943. — V. 5. — P. 229.

16. Rogener H. Entzündung von Kohlenwasserstoff — Luftgemischen Durch Adiabatische Verdichtung // Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie. — 1949. — V. 53. — P. 389.
17. Taylor C.F., Taylor E.S., Livengood J.C. et al. // SAE Quart. Trans. — 1950. — V. 4. — P. 232.
18. Воинов А.Н., Скороделов Д.И., Борисов А.А., Любимов А.В. Задержки воспламенения гептано-изооктано-воздушных смесей // Журн. физ. химии. — 1967. — Т. 41. — С. 1150.
19. Halstead M.P., Kirsch L.J., Prothero A., Quinn C.P. A mathematical model for hydrocarbon auto-ignition at high pressures // Proc. Roy. Soc., London. — 1975. — A346. — N 1647. — P. 515.
20. Halstead M.P., Kirsch L.J., Quinn C.P. The auto-ignition of hydrocarbon fuels at high temperatures and pressures — fitting of a mathematical model // Combustion and Flame. — 1977. — V. 30. — P. 45.
21. Cox R.A., Cole J.A. Chemical aspects of the auto-ignition of hydrocarbon-air mixtures // Combustion and Flame. — 1985. — V. 60. — P. 109.
22. Fieweger K., Ciezki H., Adomeit G. Comparison of shock-tube ignition characteristics of various fuel-air mixtures at high pressures // Proc. 19th Int. Symp. on Shock Waves. Book of Abstracts. — Marseille: University de Provence Publ. — 1993. — V. 1. — P. 253.
23. Ciezki H., Adomeit G. Experimental shock-tube investigation of the ignition delay of *n*-heptane-O-N-Ar mixtures under high pressure // Proc. 16th Symp. (Int.) on Shock Tubes and Waves. Niagara Falls. — 1987. — P. 481.
24. Trevino C., Mendez F. Reduced kinetic mechanism for methane ignition // Proc. 24th Symp. (Int.) on Combustion. Pittsburgh, Pennsylvania. — 1992. — P. 121.
25. Maas U., Warnatz J. Ignition processes in carbon monoxidehydrogen — oxygen mixtures // Proc. 22th Symp. (Int.) on Combustion. Pittsburgh, Pennsylvania. — 1988. — P. 1695.
26. Schapertons H., Lee W. Multidimensional modeling of knocking combustion in S.I. engines // SAE Paper N 850502. — 1985. — P. 13.
27. Natarajan B., Bracco F.V. On multidimensional modeling of auto-ignition in spark-ignition engines // Combustion and Flame. — 1984. — V. 57, N 1. — P. 179.
28. Downs D., Walsh A.D., Wheeler R.W. A study of the reaction that lead to knock in the spark-ignition engine // Phil. Trans. Roy. Soc. — 1951. — A243. — P. 463.
29. Fish A., Read L.A., Affleck W.S., Haskell W.W. The controlling role of cool flames in two-stage ignition // Combustion and Flame. — 1969. — V. 13. — P. 39.
30. Карасевич Ю.К., Нейгауз М.Г. Прямые и обратные задачи в химической кинетике // В сб.: Прямые и обратные задачи в химической кинетике / Ред. В.И. Быков. — Новосибирск: Наука, 1993. — С. 248.

117977, г. Москва, ИХФ
им. Н.Н. Семенова РАН

Поступила в редакцию
23/ХІ 1993

УДК 532.57 + 536.46 + 622.248.3

Д.Г. Ахметов

ОЦЕНКА РАСХОДА ГОРЯЩИХ ГАЗОВЫХ ФОНТАНОВ ПО ВЫСОТЕ ДИФФУЗИОННОГО ФАКЕЛА

В работе показано, что при диффузионном горении турбулентных недорасширенных газовых струй геометрические размеры факела непосредственно связаны с расходом газа. Предложена методика оценки расхода мощных горящих газовых фонтанов, возникающих при авариях на скважинах, по высоте диффузионного факела.

При тушении пожаров мощных газовых фонтанов, образующихся при авариях на скважинах, возникает необходимость в оценке расхода горящего фонтана, так как расход газа является одним из основных параметров, определяющих объемы работ и материально-технических средств, необходимых для ликвидации аварии [1]. Однако непосредственное измерение расхода горящего фонтана в большинстве случаев оказывается невозможным, а эффективных дистанционных способов определения расхода газовых струй не существует.

В связи с актуальностью этой задачи в данной работе рассмотрена возможность оценки расхода горящих газовых фонтанов по геометрическим характеристикам диффузионного факела. Показано, что при горении мощных недорасширенных газовых струй размеры факела непосредственно свя-