

В. Я. Басевич, В. И. Веденеев, Л. Б. Романович, С. М. Фролов
(г. Москва, Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН)

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Введение

Одной из сложнейших проблем для двигателей внутреннего сгорания (ДВС) является детонация при искровом зажигании и жесткая работа в двигателях с воспламенением от сжатия. Оба эти явления имеют одну и ту же природу и возникают при самовоспламенении топливно-воздушной смеси перед фронтом пламени (в бензиновых двигателях) и при значительном испарении впрыскиваемого топлива до появления пламени (в дизелях). Процесс самовоспламенения достаточно сложен и его протекание определяется рядом физических факторов (температурой, давлением, испарением, смешением и др.) и химическим механизмом, весьма чувствительным к молекулярному составу топлива. Ниже речь пойдет только о химическом механизме самовоспламенения, понимание которого для рассматриваемой проблемы в ДВС имеет первостепенное значение. Поэтому будем исследовать простейший случай самовоспламенения, когда топливо и воздух заранее перемешаны, находятся в газовой фазе, начальные давление и температура постоянны и нет теплоотдачи в стенку.

Экспериментальные наблюдения

В теорию окисления и горения давно введены понятия о низкотемпературном и высокотемпературном механизмах самовоспламенения углеводородных топлив. Низкотемпературный механизм самовоспламенения включает первую стадию — холодное пламя (ХП), и последующую вторую стадию — горячее пламя [1-3]. В [1] предложена концепция многостадийного самовоспламенения предельных углеводородов и установлено, что горячему пламени предшествует третья стадия — голубое пламя (ГП). В ГП отмечали более глубокое превращение, чем в ХП, и регистрировали, наряду со свечением возбужденного формальдегида, свойственного ХП, также свечение в виде полос формулы НСО .

На рис. 1 и 2 представлены результаты экспериментальных исследований низкотемпературного самовоспламенения смеси *изо*-октана с воздухом в машине адиабатического сжатия. На рис. 1 показаны границы ХП и горячего

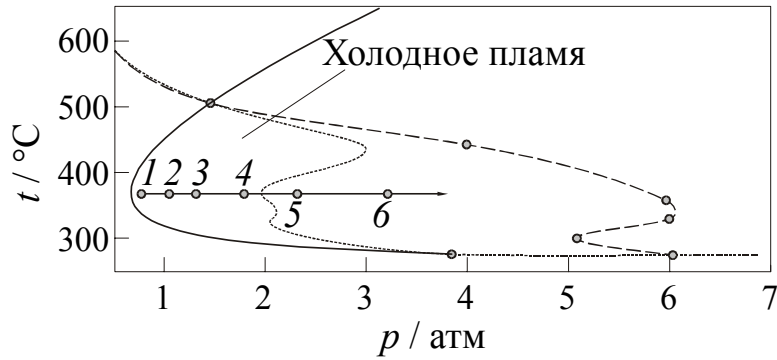


Рис. 1. Границы ХП и воспламенения смеси *изо*-октана с воздухом [1]

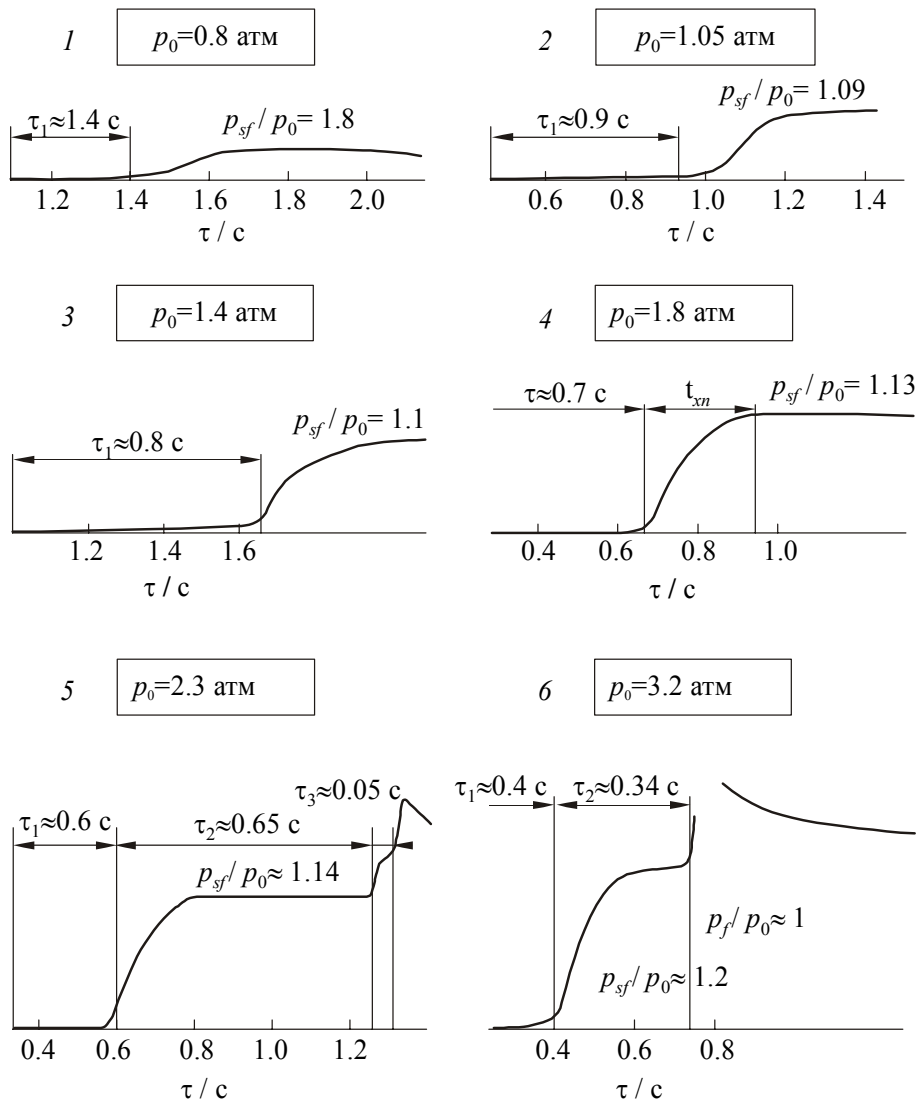


Рис. 2. Регистрации давления, соответствующие точкам 1–6 на рис. 1 [1]

пламени при коэффициенте избытка воздуха 0,8. Цифрами 1–6 обозначены условия некоторых экспериментов с регистрацией давления. На рис. 2 приведены регистрации давления, соответствующие условиям 1–6. При относительно низких давлениях (точки 1–4) наблюдали только ХП. При более высоком давлении (точка 5) наблюдали трехстадийное самовоспламенение с ХП, ГП и горячим пламенем. При дальнейшем повышении давления (точка 6) наблюдали двухстадийное самовоспламенение.

На рис. 3 приведены границы ХП, ГП и горячих пламен бензола, метана и кумола [1]. У бензола и метана со стороны бедных смесей серым цветом отмечены области ГП.

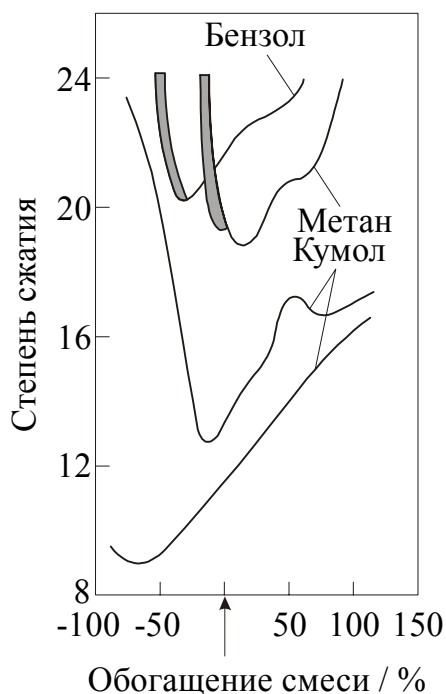


Рис. 3. Границы ХП, ГП и горячих пламен бензола, метана и кумола [1]

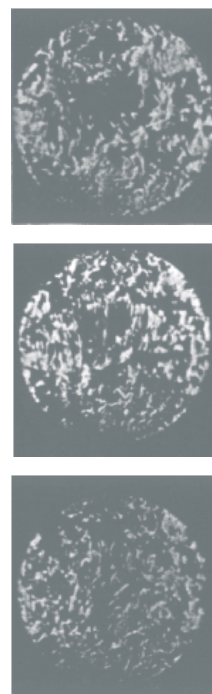


Рис. 4. Шлирен-фотографии воспламенения от сжатия воздушной смеси диэтилэфира (коэффициент избытка горючего 0,6) при степени сжатия 9,1 и скорости 240 об/мин [4]. Сверху вниз: 10°, 15° и 25° после ВМТ

Отметим, что структура области самовоспламенения неоднородна: наблюдаются мелкие и крупные очаги реакции. На рис. 4 представлены шликрен-фотографии процесса самовоспламенения диэтилэфира с воздухом, полученные через прозрачную головку цилиндра ДВС. Зона реакции занимает всю площадь камеры сгорания и трудно идентифицировать какое-либо распространение. В литературе также имеются экспериментальные данные по распространению ХП и ГП по свежим ненагретым смесям эфира и ацетальдегида (АДГ) с кислородом [1, 2, 5]. Области распространения пламени для смесей эфира с кислородом представлены на рис. 5 [2]. Видно, что для таких смесей имеются области, в которых наблюдается либо только ХП, либо последовательно возникающие ХП и ГП, либо совмещенные ХП и ГП, либо только горячее пламя. Фотографии такого рода стационарных пламен при их распространении по движущейся смеси АДГ с кислородом представлены на рис. 6.

После работ 1940–1960 гг. концепция многостадийности и вопрос о ГП в течение длительного времени в литературе широко не обсуждались. Лишь позднее появились работы [4, 6], где ХП и ГП изучались для условий повышенных температур и давлений, но никаких новых выводов не последовало.

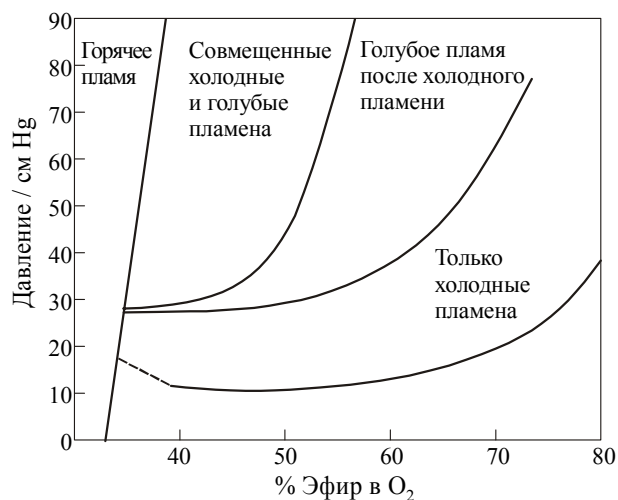


Рис. 5. Экспериментальные данные по распространению ХП, ГП и горячих пламен в свежих ненагретых смесях эфира с кислородом [2]

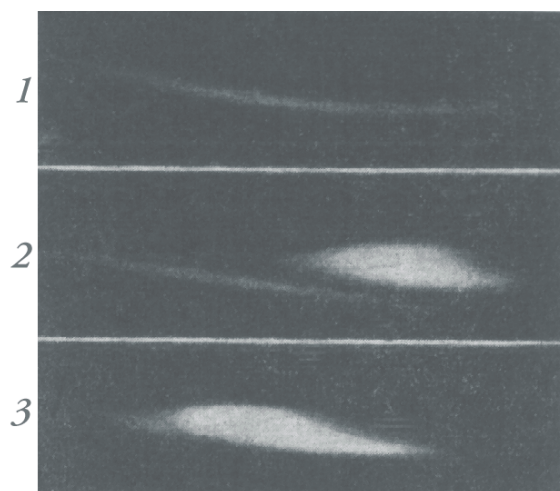


Рис. 6. Фотографии ХП (1), ХП и ГП (2) и совмещенных ХП и ГП (3) в смесях АДГ с кислородом [1]

Несмотря на длительность изучения процессов окисления и горения углеводородов и более или менее установившиеся представления о природе ХП, вопрос о механизме ГП практически не изучен. Сама концепция многостадийности базируется на ограниченном экспериментальном материале.

Кинетическое моделирование

Рассмотрим низкотемпературное самовоспламенение топлива на примере АДГ, имеющего химическую формулу C_7H_{16} . АДГ не используют в качестве топлива в ДВС вследствие большой реакционной способности (окисляется легче *n*-гептана, октановое число которого принимают равным нулю). Тем не менее, АДГ — замечательный объект исследования, так как у него ярко выражены все свойства топлив, применяемых в ДВС. В литературе имеются экспериментальные данные по распространению ХП и ГП по свежим ненагретым смесям АДГ с кислородом [5]. АДГ имеет очень интенсивные ХП и ГП, что позволяет, как упомянуто выше, наблюдать их распространение при начальной комнатной температуре.

Окислению АДГ посвящено большое число работ. Некоторые из этих работ цитируются в [7, 8]. В [7, 8] на базе расширенного кинетического механизма окисления углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_2$ [9] удалось промоделировать распространение ХП и ГП в смесях C_7H_{16} с O_2 . Удивительно, но в литературе с описанием опытов по окислению и самовоспламенению АДГ с кислородом не удалось найти регистраций температуры и давления для ГП в замкнутых объемах, хотя такие регистрации имеются для других углеводородов, в частности, для *n*-гептана и *изо*-октана [1]. Однако поскольку, с одной стороны, сам факт существования ГП у АДГ не вызывает сомнений [5], а с другой стороны, с помощью кинетической схемы [7] удается описать их распространение в проточных системах, мы рискнули теоретически промоделировать и описать феноменологию многостадийного самовоспламенения в закрытом сосуде, в надежде, что такого рода данные будут полезны при проведении соответствующих проверочных экспериментов и при интерпретации подобных явлений у других топлив.

Согласно опытным данным [5], ХП и ГП возникают при окислении богатых смесей АДГ с кислородом при пониженных субатмосферных давлениях и относительно невысоких температурах. Поэтому вначале усилия были направлены на то, чтобы выяснить, насколько удовлетворительно воспроизводится область возникновения ГП, чем характеризуются такие пламена, каковы расчетные условия, при которых они возникают, и т.д. Для этого использовали кинетический механизм окисления АДГ [7] и стандартную ки-

нетическую программу, позволяющую описывать гомогенную объемную реакцию, т.е. зависимость от времени температуры и концентрации всех веществ, участвующих в реакции (тепловые потери и реакции на стенке не учитывались).

В экспериментах ГП идентифицировали по свечению и по ступенчатому приросту давления, возникающему при проведении опытов в замкнутых объемах (для АДГ таких данных нет), а также по распространению пламени в трубках (для АДГ). Имеются основания считать, что информация о ГП, полученная с помощью регистраций свечения, в малой степени относится к главному химическому процессу превращения АДГ. Поэтому в принятом кинетическом механизме свечение никак не моделировали. Значительно больший интерес для идентификации ГП представляет информация, которая может быть получена из регистрограмм давления и, соответственно, температуры как в опытах, так и в расчетах. Кроме того, из расчетов по детальному кинетическому механизму можно получить информацию об изменении концентраций всех веществ, участвующих в реакции.

На рис. 7а представлены характерные для области ГП [5] расчетные зависимости от времени относительных величин температуры T и мольных долей перекиси ацетила $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, перекиси водорода H_2O_2 и атомарного водорода H (все величины нормированы на собственные максимальные значения, отмеченные индексом « m ») в процессе самовоспламенения смеси АДГ ($[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 75\%$) с кислородом ($[\text{O}_2]_0 = 25\%$) при начальной температуре и давлении $T_0 = 537\text{K}$ и $P_0 = 0,641$ атм, соответственно.

На температурной кривой видны три последовательные ступеньки, соответствующие подъему температуры в ХП, ГП и горячем пламени. Подъем температуры в ХП объясняется резким увеличением скорости реакции вследствие разветвления – главным образом, вследствие распада $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (см. рис. 7а, саморазогрев способствует распаду) с образованием метила, двуокиси углерода и гидроксила:



что хорошо видно на рис. 7б, где представлены данные по концентрации гидроксила OH .

В ХП образуется много перекиси водорода H_2O_2 (см. рис. 7а). Концентрация H_2O_2 сначала растет, а потом начинает резко уменьшаться вследствие распада с образованием двух радикалов OH , вызванного повышением температуры по ходу процесса:



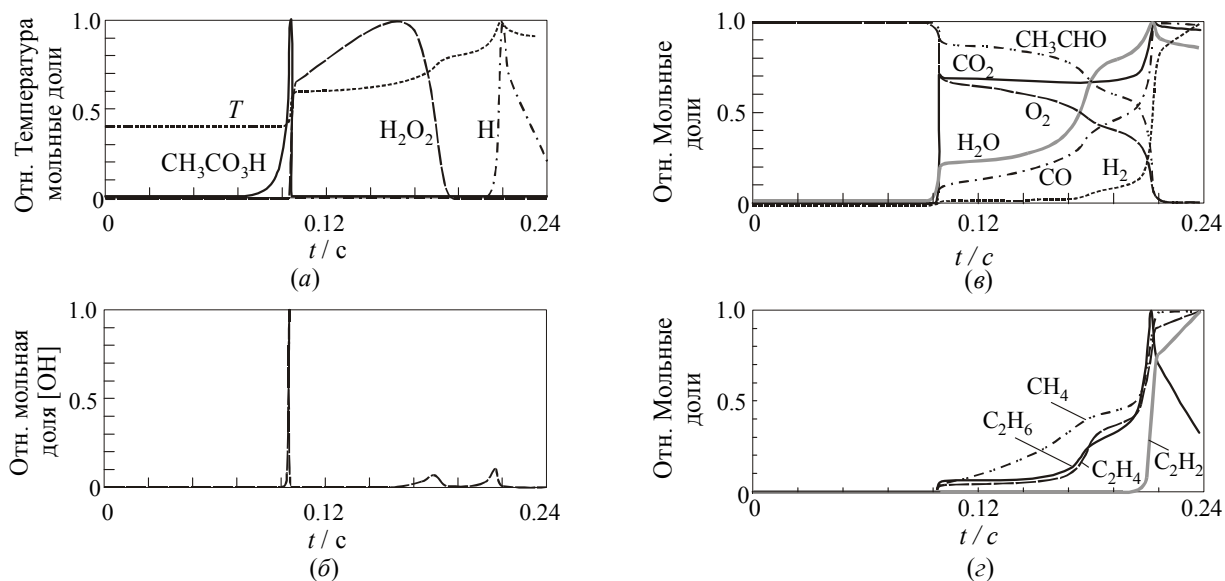


Рис. 7. Расчетные зависимости от времени относительных температуры и мольных долей при самовоспламенении смеси АДГ с кислородом при $T_0 = 537$ К, $P_0 = 0,641$ атм, $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 75\%$. Максимальные величины обозначены индексом « m »: $T_m = 1343$ К; $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_m = 1,27 \cdot 10^{-2}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_m = 2,61 \cdot 10^{-2}$; $[\text{H}]_m = 1,88 \cdot 10^{-5}$; $[\text{OH}]_m = 8,55 \cdot 10^{-6}$; $[\text{CO}_2]_m = 3,67 \cdot 10^{-2}$; $[\text{O}_2]_m = 0,25$; $[\text{H}_2\text{O}]_m = 1,63 \cdot 10^{-1}$; $[\text{CO}]_m = 4,02 \cdot 10^{-1}$; $[\text{H}_2]_m = 2,33 \cdot 10^{-1}$; $[\text{CH}_4]_m = 8,83 \cdot 10^{-2}$; $[\text{C}_2\text{H}_6]_m = 5,70 \cdot 10^{-2}$; $[\text{C}_2\text{H}_4]_m = 3,96 \cdot 10^{-2}$; $[\text{C}_2\text{H}_2]_m = 4,62 \cdot 10^{-2}$

Новый скачок температуры, связанный с распадом H_2O_2 , сопровождается всплеском концентрации OH (см. второй подъем и спад концентрации OH на рис. 7б). Это явление, а также сопутствующие ему другие химические процессы и представляют собой ГП.

Далее, по ходу разогрева смеси, создаются условия для интенсивного разветвления в горячем пламени по механизму:



обеспечивающему новый — третий — подъем скорости реакции и температуры, при котором синхронно увеличиваются концентрации радикалов OH и атомарного водорода H (ср. рис. 7а и 7б) и спадают концентрации O_2 и CH_3CHO (см. рис. 7в). На рис. 7в, а также рис. 7г приведены кривые для относительных мольных долей веществ, образующихся в наибольшем количестве.

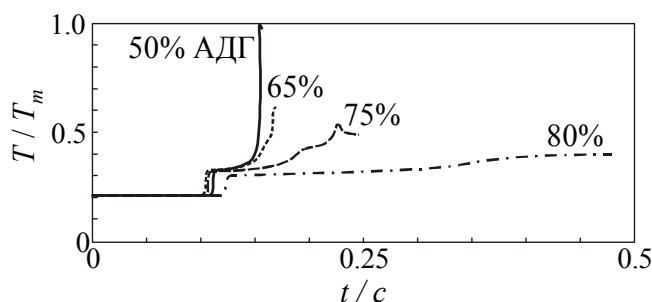


Рис. 8. Расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении смесей АДГ с кислородом при $T_0 = 537\text{K}$, $P_0 = 0,641$ атм

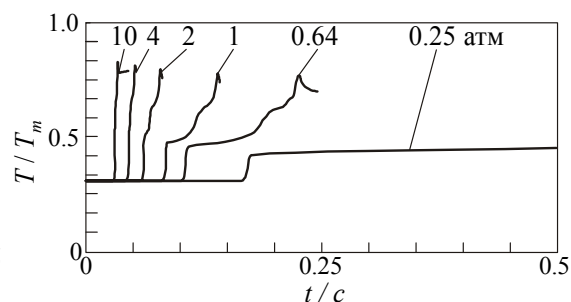


Рис. 9. Расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении смесей АДГ с кислородом для разных давлений, $T_0 = 537\text{ K}$ и $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 75\%$

Представленное описание химического процесса окисления АДГ предположительно отражает общую феноменологическую картину низкотемпературного окисления углеводородов в виде трехстадийного самовоспламенения с образованием ХП, ГП и горячего пламени.

Далее расчетным путем можно проследить влияние начальных условий — состава смеси, давления и температуры — на вид температурной функции от времени $T(t)$, наиболее полно отражающей внешнюю сторону химического процесса.

При увеличении концентрации $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ с 75% (как на рис. 7) до 80% функция $T(t)$ из-за снижения общей скорости реакции превращается из трехстадийной в двухстадийную без горячего пламени (см. рис. 8, кривые «75%» и «80%») в пределах указанного на оси абсцисс времени. Уменьшение концентрации $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ до 65% (кривая «65%») приводит к увеличению скорости реакции, но трехстадийность при этом сохраняется. Дальнейшее снижение концентрации $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ до 50% (кривая «50%») превращает функцию $T(t)$ в двухстадийную, состоящую из совмещенных ХП и ГП и горячего пламени. Таким образом, внешний вид функции $T(t)$ не всегда позволяет сделать заключение о наличии или отсутствии стадийности и о характере химического процесса.

Вследствие уменьшения общей скорости реакции при снижении давления P_0 от 0,64 до 0,25 атм функция $T(t)$ также трансформируется из трехстадийной в двухстадийную без горячего пламени (см. рис. 9) в пределах указанного на оси абсцисс времени. При увеличении давления до 1 и 2 атм, (см. соответствующие кривые на рис. 9) трехстадийность еще сохраняется,

однако дальнейшее повышение давления до 4 и далее до 10 атм увеличивает скорость реакции и трехстадийная функция $T(t)$ становится похожей на одностадийную.

В теории горения используют понятие о периоде индукции как времени, в течение которого без видимых признаков происходит увеличение скорости реакции от относительно небольших значений до значений, соответствующих взрывному протеканию процесса. При трехстадийном самовоспламенении вводят понятия периодов индукции ХП — τ_1 , ГП — τ_2 и горячего пламени — τ_3 , каждый из которых предшествует очередному подъему температуры, а также суммарного периода индукции — $\tau_\Sigma = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$. Вследствие наблюдаемой плавности перехода от одной стадии к другой в рассмотренных функциях $T(t)$ можно условно принять, что окончанием τ_1 и началом τ_2 , равно как и окончанием τ_2 и началом τ_3 являются точки перегиба на температурной кривой, и делать только качественные оценки этих времен. Для таких же качественных оценок можно условно считать, что суммарный период индукции τ_Σ равен времени от начала процесса до максимума функции $T(t)$.

Рассмотрим зависимость расчетных τ_Σ от начальной температуры T_0 (см. рис. 10). Видно, что в диапазоне $T_0 = 500$ – 1000 К кривая суммарного периода индукции имеет два максимума и два минимума, и, соответственно, существуют две области с отрицательным температурным коэффициентом (ОТК) скорости реакции: в диапазоне $T_0 = 537$ – 650 К и $T_0 = 775$ – 900 К.

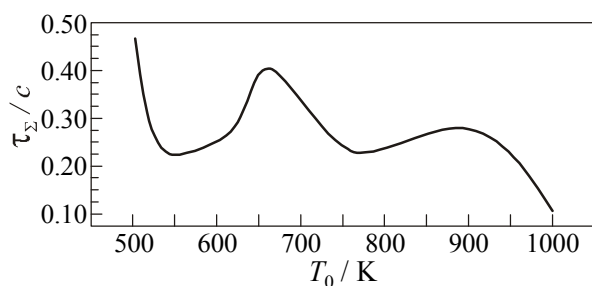


Рис. 10. Расчетные зависимости периода индукции от начальной температуры при самовоспламенении смесей АДГ с кислородом при разных температурах, $P_0 = 0,641$ атм и $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 75\%$

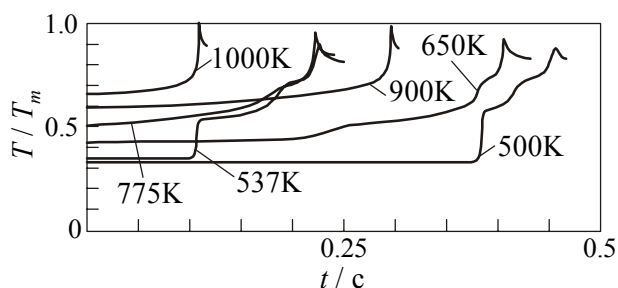
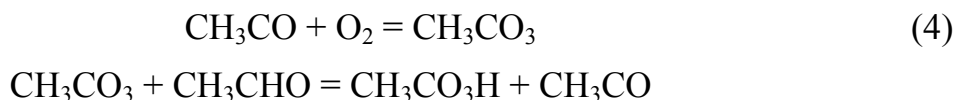


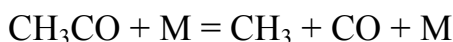
Рис. 11. Расчетные зависимости температуры от времени при самовоспламенении смесей АДГ с кислородом при разных начальных температурах, $P_0 = 0,641$ атм и $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 75\%$

Для дальнейшего анализа на рис. 11 приведены функции $T(t)$ при начальной температуре $T_0 = 500$ К, в точках экстремума ($T_0 = 537$ К и $T_0 = 650$ К, $T_0 = 775$ К и $T_0 = 900$ К), а также при $T_0 = 1000$ К. Можно убедиться в том, что функции $T(t)$ при 500, 537 и 650 К, т.е. в районе первого минимума на рис. 10, являются трехстадийными. При $T_0 = 775$ К, т.е. в районе второго минимума на рис. 10, функция $T(t)$ — двухстадийная, без видимой стадии ХП. При $T_0 = 900$ и 1000 К функция $T(t)$ выглядит как одностадийная с монотонным возрастанием температуры.

Такая феноменология объясняется тем, что в районе первого минимума проявляются все три реакции разветвления и имеет место трехстадийное самовоспламенение. Образование $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ идет по реакциям:

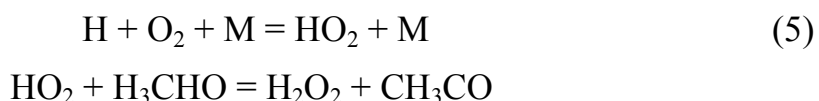


При повышении температуры после первого минимума периода индукции ($T_0 = 537\text{--}650$ К) равновесие в реакции (4) смещается влево и начинает преобладать реакция распада:



Как результат — образуется мало $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ и ее распад — разветвление по реакции (1) — перестает играть заметную роль; течение реакции окисления АДГ замедляется и возникает первая область ОТК. Функция $T(t)$ представляется уже не трехстадийной, а двухстадийной.

Аналогичная картина получается и после второго минимума периода индукции ($T_0 = 775\text{--}900$ К). Перекись водорода образуется по реакциям:



С повышением температуры равновесие в реакции (5) смещается влево, начинают преобладать реакции расходования атомов водорода, образуется недостаточное количество H_2O_2 и снижается роль разветвления при распаде H_2O_2 в реакции (2); течение реакции окисления АДГ вновь замедляется и возникает вторая область ОТК.

Далее, с повышением температуры остается только одна разветвляющая реакция (3) — взаимодействие атома водорода с кислородом — реакция, характерная для всех высокотемпературных процессов горения углеводородов. Функция $T(t)$ превращается из двухстадийной в одностадийную.

Заключение

В работе предложена общая феноменологическая картина низкотемпературного окисления углеводородов в виде трехстадийного самовоспламенения с образованием холодного, голубого и горячего пламен на примере окисления ацетальдегида.

Работа проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-33168), фонда РФФИ–ННИО (грант 02-03-04005) и ФЦП «Интеграция» (проект № А0030).

Библиографический список

1. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд. АН СССР. 1960.
2. Штерн В. Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М.: Изд. АН СССР. 1960.
3. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: МИР. 1968.
4. Ohta, Y., and Takahashi, H. In: Dynamics of Flames and Reactive Systems (Ed. by J. R. Bowen et al.), Progress in Astronautics and Aeronautics Ser., NY, AIAA Inc., 1984, Vol. 95, p. 236.
5. Topps, J. E. C., and Townend, D. T. A. Trans. Far. Soc. 1946, Vol. 42, p. 345.
6. Ohta, Y., and Takahashi, H. In: Flames, Lasers and Reactive Systems (Ed. by J. R. Bowen et al.), Progress in Astronautics and Aeronautics Ser., NY, AIAA Inc., 1983, Vol. 88, p. 38.
7. Басевич В. Я., Веденеев В. И. и др. Химическая физика, 1999, т. 18, № 6, с. 40.
8. Басевич В. Я., Веденеев В. И. и др. Химическая физика, 2000, т. 19, № 11, с. 94.
9. Basevich, V. Ya. Chemical kinetics in the combustion processes. In: Handbook of heat and mass transfer. V. 4 (Ed. N.Chermisinoff), Houston: Gulf. 1990, p. 769.