

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ КАПЛИ

© 2005 г. В. Я. Басевич, С. М. Фролов, В. С. Посвянский, В. И. Веденеев, Л. Б. Романович

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию 15.12.2004

Использование неэмпирической модели испарения и горения капли вместе с новым кинетическим механизмом низкотемпературного окисления *n*-тетрадекана позволило исследовать некоторые качественные и количественные особенности самовоспламенения капель тяжелого углеводородного топлива в условиях дизеля. Оказалось, что самовоспламенение капель происходит так же, как и в гомогенной смеси, т.е. в две стадии: сначала появляется холодное пламя, а затем происходит горячий взрыв. В некоторых случаях удается идентифицировать и стадию голубого пламени.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время самовоспламенение и горение капель жидких топлив в камерах сгорания поршневых двигателей моделируют без учета многих факторов, влияющих как на локальные, так и на интегральные характеристики рабочего процесса. Динамическое и тепловое воздействие капель на течение связывают с осредненными межфазными потоками массы, количества движения и энергии [1]. Влияние турбулентности на взаимодействие фаз моделируют турбулентной дисперсией частиц [2]. Капли считают точечными источниками паров горючего. При моделировании процессов смешения паров горючего с газом, окружающим капли, используют модели микросмешения, не учитывающие различие коэффициентов молекулярной диффузии компонентов и конечную глубину проникновения диффузионных потоков [3]. Последнее выражается в том, что в численных расчетах испаренное горючее равномерно смешивается с газом, заполняющим расчетную ячейку, размер которой на несколько порядков превышает размеры капель. Как следствие, химические превращения в двухфазной среде представляются объемными процессами в расчетной ячейке, заполненной смесью испаренного горючего, окислителя, промежуточных продуктов реакций и инертных веществ.

Таким образом, размер расчетной ячейки становится важным искусственным параметром решаемой задачи, от значения которого во многом зависит динамика локальных и интегральных характеристик всего изучаемого процесса. Между тем хорошо известно, что вокруг отдельных капель и групп капель имеются существенные неоднородности температурных и концентрационных полей [4, 5]. Глубина проникновения диффузионных потоков зависит от времени и взаимного расположения капель. В таких условиях самовоспламенение паров горючего нельзя рассматривать

как процесс в реакторе гомогенного смешения, размер которого равен размеру расчетной ячейки. При отладке вычислительных программ часто используют прием, когда “точность” расчетов аргументируют сходимостью результатов при уменьшении среднего размера расчетной ячейки. Ввиду того, что в основе применяемых математических моделей двухфазных течений лежат отмеченные выше грубые допущения, указанный прием следует рассматривать как несостоятельный. Чтобы учесть неоднородности температурных и концентрационных полей вокруг капель в [6–9] предложено использовать “бессеточные” методы описания двухфазных турбулентных реагирующих течений.

В [6–9] двухфазную среду рассматривают как два ансамбля взаимодействующих частиц: легких частиц газа и тяжелых частиц конденсированной фазы (капель). Идея метода – заменить точную динамику турбулентного течения стохастическим процессом, как это делают, например, в теории броуновского движения. При этом вводится понятие “активных сфер”, окружающих частицы разного сорта. Размер активной сферы определяется глубиной проникновения массовых, динамических и тепловых потоков. В таком представлении взаимодействие частиц происходит только при пересечении активных сфер и, следовательно, учитывается влияние локальных распределений параметров течения на протекание химических превращений. Для применения метода, использованного в [6–9], необходимо понимать динамику элементарных физико-химических процессов в одиночной частице и вокруг нее, а именно: прогрев и испарение капли, диффузию паров горючего и эволюцию температурного поля в окрестности капли, а также протекание химических реакций в неоднородных неизотермических условиях в газе вокруг капли. С этой целью в серии статей [4, 5, 10, 11] проведено математическое моделирование прогрева и испарения капли с учетом независи-

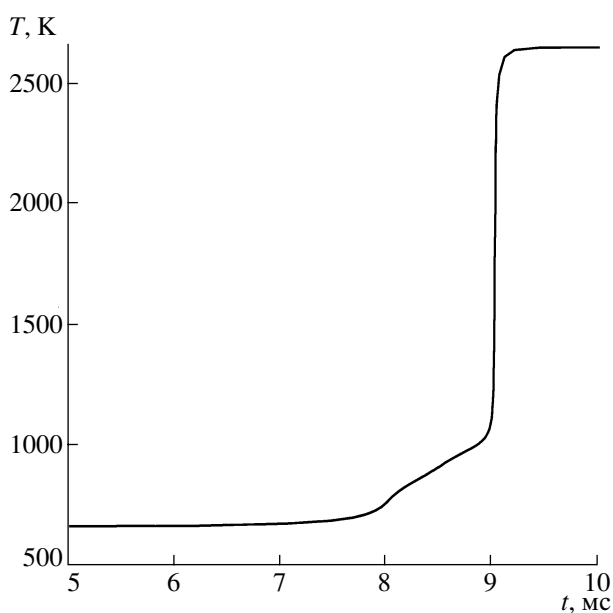


Рис. 1. Расчетная зависимость температуры от времени при самовоспламенении гомогенной стехиометрической смеси н-тетрадекана с воздухом при $T_0 = 590$ К и $p_0 = 1.5$ МПа.

мой [4] и многокомпонентной [5] диффузии в газовой фазе, внутренних циркуляций жидкости [10] и коллективных эффектов [11], вызванных близким расположением соседних капель в струе. В [12, 13] проведено математическое моделирование вынужденного зажигания и горения капель парафиновых углеводородных горючих. Для описания химических превращений, включая образование окислов азота, сажи и окиси углерода, использован эмпирический кинетический механизм высокотемпературного окисления углеводородов. Цель данной работы – математическое моделирование низкотемпературного самовоспламенения капель углеводородного горючего.

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ

Для изучения самовоспламенения и горения газообразных углеводородов широко используют детальные кинетические механизмы [14]. Что касается капель и струй жидких углеводородов, для исследования их самовоспламенения и горения детальные кинетические механизмы до сих пор не применялись. Это связано с тем, что кинетические механизмы окисления высших углеводородов еще мало изучены, и с тем, что горению капля сопутствуют сложные физические процессы. Именно по этим причинам в [12, 13] для моделирования вынужденного зажигания и горения капель парафиновых углеводородов использовали эмпирический механизм реакций, содержащий лишь 10 реакций с участием 10 компонен-

тов. Оказалось, что такой механизм вполне применим для описания окисления при температурах выше 1200–1300 К. При температурах ниже 900 К кинетика окисления у парафиновых углеводородов изменяется и начинает проявляться так называемая многостадийность, ускоряющая химический процесс. Чтобы описать низкотемпературное окисление, нужны более сложные кинетические механизмы.

Для определенности рассмотрим самовоспламенение капель н-тетрадекана ($C_{14}H_{30}$) – индивидуального парафинового углеводорода, часто используемого для моделирования дизельного топлива – в условиях дизеля, т.е. в области начальных температур $T_0 = 590$ –1250 К и давлений $p_0 = 1$ –10 МПа. В этих условиях кинетический механизм должен обеспечить характерную многостадийность с отрицательным температурным коэффициентом (ОТК) скорости реакции и образование холодных и голубых пламен [15]. Детальный кинетический механизм окисления тетрадеканов еще не разработан. В то же время в литературе имеются сообщения о полуэмпирических кинетических механизмах окисления для некоторых высших углеводородов. Например, в [16] предложены механизмы окисления и горения н-гептана и изеооктана. Предложенные механизмы составлены из двух блоков реакций: детального механизма окисления углеводородов C_1 – C_2 и эмпирических механизмов низкотемпературного окисления и редукиции для н-гептана и изо-октана.

По аналогии с [16] нами разработан кинетический механизм низкотемпературного окисления н-тетрадекана, также составленный из двух блоков реакций. Первый блок – детальный механизм окисления углеводородов C_1 – C_2 – включает 119 обратимых реакций с участием 29 компонентов (ОН, Н, О, NO_2 , НСО, CH_3 , CH_2 , H_2 , H_2O , H_2O_2 , СО, CO_2 , H_2CO , CH_3O , CH_3OH , CH_3CO , CH_3CHO , C_2H_5 , СН, O_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_3 , $C_2H_3O_2$, CH_3O_2 , CH_3O_2H и C_2H). Этот блок реакций такой же, как и в [16, 17]. Второй блок – эмпирический механизм низкотемпературного окисления и редукиции для $C_{14}H_{34}$ – состоит из 15 реакций (включая одну обратную реакцию) с участием 7 новых компонентов ($C_{14}H_{30}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{14}H_{29}O_2$, $C_{14}H_{29}O_2H$, $C_{14}H_{29}O$, C_6H_{12} и C_6H_{11}). Этот блок реакций приведен в таблице.

Для проверки предложенного кинетического механизма мы провели расчеты самовоспламенения гомогенных стехиометрических воздушных смесей н-тетрадекана при давлении 1.5 МПа и начальной температуре $T_0 = 590$ –1250 К и сравнили результаты расчетов с имеющимися экспериментальными данными. На рис. 1 показана расчетная температурная кривая для случая $T_0 = 590$ К. Видно, что в момент времени около 7 мс температура начинает медленно нарастать. Эта стадия само-

Полуэмпирический механизм горения н-тетрадекана

№ п/п	Реакция	Тепловой эффект H ккал/моль	Прямая			Обратная		
			A моль, л, с	n	E ккал/моль	A моль, л, с	n	E ккал/моль
1	$C_{14}H_{30} = C_{14}H_{29} + H$	-96	$4.3 \cdot 10^{15}$	0				
2	$C_{14}H_{29} = C_6H_{12} + C_6H_{12} + C_2H_5$	-40	$4.3 \cdot 10^{14}$	0	50.0			
3	$C_{14}H_{30} + OH = C_{14}H_{29} + H_2O$	22	$4.8 \cdot 10^7$	0	1.0			
4	$C_{14}H_{29} + O_2 = C_{14}H_{29}O_2$	22	$2.8 \cdot 10^7$	0	-1.0	$2.1 \cdot 10^{14}$	-1	25.0
5	$C_{14}H_{29}O_2 + C_{14}H_{30} = C_{14}H_{29}O_2H + C_{14}H_{29}$	-7	$1.0 \cdot 10^7$	0	0.2			
6	$C_{14}H_{30} + O_2 = C_{14}H_{29} + HO_2$	-53	$2.4 \cdot 10^7$	0	40.0			
7	$CH_3O_2 + C_{14}H_{30} = CH_3O_2H + C_{14}H_{29}$	-2	$1.2 \cdot 10^6$	0	1.0			
8	$C_{14}H_{29}O_2H = C_{14}H_{29}O + OH$	-43	$4.3 \cdot 10^{13}$	0	30.0			
9	$C_{14}H_{29}O = C_6H_{11} + C_6H_{11} + C_2H_5 + OH + H$	-193	$1.3 \cdot 10^8$	0	26.0			
10	$C_{14}H_{29}O_2 + C_{14}H_{29} = C_{14}H_{29}O + C_{14}H_{29}O$	31	$3.6 \cdot 10^6$	0	0.0			
11	$C_{14}H_{29}O_2 + HO_2 = C_{14}H_{29}O_2H + O_2$	46	$2.2 \cdot 10^6$	0	-2.6			
12	$C_{14}H_{29} + HO_2 = C_{14}H_{29}O + OH$	25	$9.0 \cdot 10^6$	0	0.0			
13	$C_6H_{12} + O_2 = CO_2 + CH_4 + C_2H_3 + C_2H_5$	42	$2.0 \cdot 10^{10}$	0	0.0			
14	$C_6H_{11} + 2O_2 = C_2H_3 + 2CO_2 + 2CH_4$	199	$2.0 \cdot 10^{10}$	0	0.0			

воспламенения соответствует холодному пламени. В момент времени 9 мс характер нарастания температуры резко изменяется: происходит “горячее” самовоспламенение. Таким образом, суммарная задержка самовоспламенения $\tau_i = 9$ мс. Отметим, что после стадии холодного пламени обычно наблюдают кратковременную стадию голубого пламени [18]. Однако на рис. 1 стадии голубого пламени и горячего самовоспламенения практически не разделены.

К сожалению, в литературе отсутствуют прямые экспериментальные данные о задержках самовоспламенения изомеров тетрадекана в воздухе. Поэтому мы провели сравнение расчетов с известными данными для н-гептана [19] и н-декана [20]. Как известно, задержку самовоспламенения топлива в дизеле характеризуют цетановым числом (Ц.Ч.), причем, чем выше Ц.Ч., тем меньше задержка самовоспламенения. Для н-гептана Ц.Ч. = 56.3, а для н-декана и н-тетрадекана Ц.Ч. = 76.9 и 96.1, соответственно. На рис. 2 расчетные задержки самовоспламенения н-тетрадекана (кривая) в диапазоне температур $T_0 = 590$ – 1250 К ниже задержек н-гептана и н-декана, а кривая $\lg \tau_i (T_0^{-1})$ имеет характерную для парафиновых углеводородов S-образную форму. Следовательно принятый кинетический механизм окисления н-тетрадекана обеспечивает Ц.Ч., по крайней мере большее, чем для н-гептана и н-декана. По этому признаку, а также по поведению кривой $\lg \tau_i (T_0^{-1})$

можно констатировать, что предлагаемый кинетический механизм дает удовлетворительное качественное описание низкотемпературного окисления н-тетрадекана.

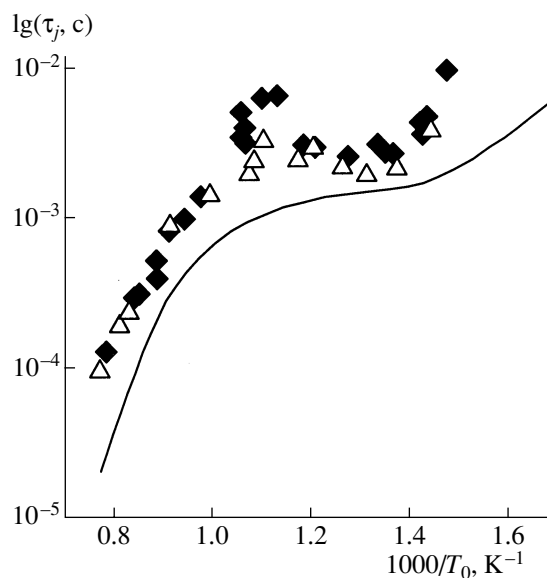


Рис. 2. Расчетная зависимость задержки самовоспламенения стехиометрической воздушной смеси н-тетрадекана от температуры (кривая) при $p_0 = 1.5$ МПа. Точки соответствуют измеренным задержкам самовоспламенения стехиометрических воздушных смесей н-гептана (\blacklozenge [19], $p_0 = 1.35$ МПа) и н-декана (\triangle [20], $p_0 = 1.2$ МПа).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Математическая постановка одномерной сферически симметричной задачи об испарении капли (без химических реакций) подробно описана в [4, 5, 11]. Модель основана на нестационарных дифференциальных уравнениях сохранения вещества и энергии в жидкой и газовой фазах при переменных физических свойствах и не содержит эмпирических параметров. В постановке задачи использована концепция многокомпонентной диффузии в смеси, содержащей пары горючего, кислорода и азот, и учтено влияние силы поверхностного натяжения жидкости. Модель построена для условий постоянного давления в системе “газ – капля”, т.е. $p = p_0 = \text{const}$. Чтобы учесть протекание химических реакций в газовой фазе, уравнение энергии для газа записывали в виде

$$c_{pg}\rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_g r^2 \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) - c_{pg}\rho_g u_g \frac{\partial T_g}{\partial r} + \Phi, \quad (1)$$

где в отличие от [4, 5, 11] появился новый член, описывающий химический источник:

$$\Phi = \sum_{k=1}^L H_k A_k T_g^{n_k} \exp\left(-\frac{E_k}{RT_g}\right) \prod_{i=1}^N \left(\frac{Y_{gi}\rho_g}{G_{gi}}\right)^{v_{i,k}}. \quad (2)$$

Кроме того, систему определяющих уравнений дополнили уравнениями диффузии всех химических компонентов газовой смеси ($i = 1, \dots, N$):

$$\rho_g \frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (\rho_g r^2 Y_i V_i) - \rho_g u_g \frac{\partial Y_i}{\partial r} + w_{gi}, \quad (3)$$

соотношениями для вычисления скоростей диффузии V_i :

$$\frac{\partial X_i}{\partial r} = \sum_{j=1}^N \left(\frac{X_i X_j}{D_{ij}}\right) (V_j - V_i), \quad (4)$$

и соотношений для химических источников в (3):

$$w_{gi} = G_{gi} \sum_{k=1}^L (v''_{i,k} - v'_{i,k}) A_k T_g^{n_k} \times \exp\left(-\frac{E_k}{RT_g}\right) \prod_{j=1}^N \left(\frac{Y_{gj}\rho_g}{G_{gj}}\right)^{v'_{j,k}}. \quad (5)$$

В уравнениях (1)–(5) t – время, r – радиальная координата, R – газовая постоянная, ρ_g , T_g , u_g , c_{pg} и λ_g – плотность, температура, скорость, теплоемкость и коэффициент молекулярной теплопроводности смеси газов; N – количество компонентов в газовой смеси; Y_i и X_i – массовая и мольная доли i -го компонента смеси; G_{gi} – молекулярная масса i -го компонента смеси; D_{ij} – коэффициент взаимной диффузии i -го и j -го компонентов смеси; H_k , A_k , n_k и E_k – тепловой эффект, предэкспо-

нениальный множитель, показатель степени при температуре и энергия активации k -й реакции (см. [16, 17] и таблицу); $v'_{i,k}$ и $v''_{i,k}$ – стехиометрические коэффициенты i -го компонента смеси, являющегося реагентом и продуктом в k -й реакции, и L – полное количество реакций в кинетическом механизме. Для принятого механизма окисления н-тетрадекана $N = 36$ и $L = 253$.

При решении задачи использовали начальные и граничные условия, подробно сформулированные в [11]. Начальные условия предполагали однородное распределение температуры в капле, $T_d(0, r) = T_{d0}$, и в воздухе вокруг капли, $T_g(0, r) = T_0$. Начальную концентрацию паров горючего в газовой фазе принимали равной нулю. Радиус расчетной области R вокруг капли принимали равным размеру сферической элементарной ячейки в монодисперсной газозвеси стехиометрического начального состава $R = R_{st}$ [11]. Это означает, что отношение полной массы воздуха в элементарной ячейке к начальной массе капли равно стехиометрическому отношению воздуха и горючего – α_{st} , т.е.

$$I_a(0) = M_0^{-1} \int_{r_0}^{R_{st}} 4\pi \xi^2 \rho_a(0, \xi) Y_a(0, \xi) d\xi = \alpha_{st}, \quad (6)$$

где индекс “ a ” относится к воздуху, r_0 – начальный радиус капли и $M_0 = (4/3)\pi r_0^3 \rho_l$ – начальная масса капли (ρ_l – начальная плотность жидкости). Для тяжелых углеводородов $\alpha_{st} \approx 15$. В соответствии с [11] на внешней границе расчетной области $r = R$ ставили граничные условия нулевых потоков вещества и энергии. Поскольку постановка задачи предполагает постоянство давления, параметр R зависит от времени, т.е. $R = R(t)$. Текущее значение $R(t)$ определяли в процессе решения задачи, позволяя границе элементарной ячейки двигаться со средней скоростью газа в точке $r = R$. Отметим, что такие граничные условия приближенно моделируют экранирующее влияние соседних капель.

Задача заключалась в расчетном исследовании динамики низкотемпературного самовоспламенения стехиометрических капельных смесей н-тетрадекана в воздухе в практически важном диапазоне начальных диаметров капель ($d_0 = 2r_0 = 20$ – 40 мкм), давления (2.5–5.0 МПа) и температуры (590–750 К). Начальная температура жидкости во всех расчетах $T_{d0} = 293$ К. Все необходимые для расчетов теплофизические свойства веществ брали из справочников (см. [4, 5, 11]).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Для анализа процессов в газовой фазе при самовоспламенении и горении капли по аналогии с (6) введем понятие приведенного содержания i -го

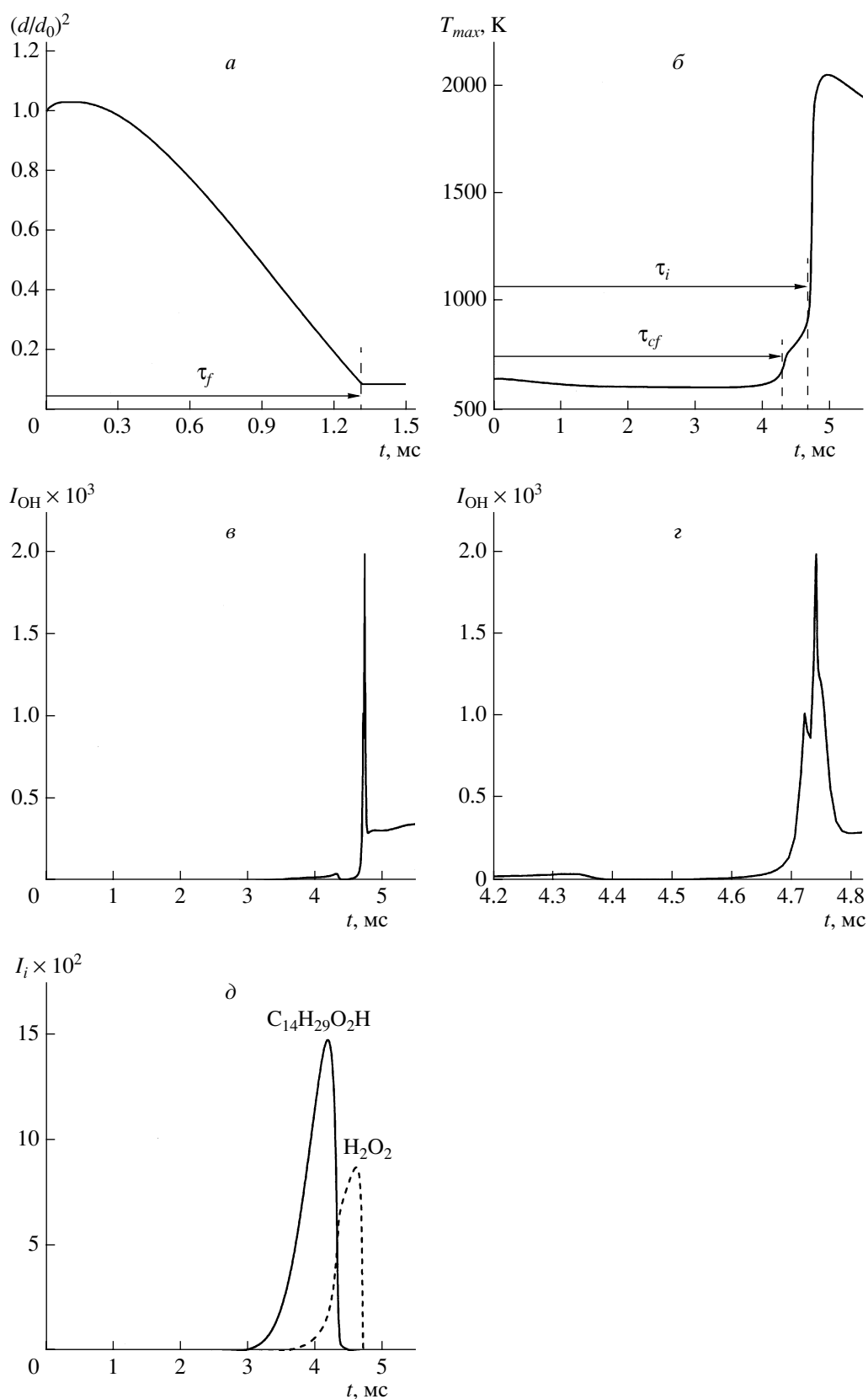


Рис. 3. Расчетные зависимости от времени квадрата относительного диаметра капли $(d/d_0)^2$ (а), максимальной температуры газа T_{max} (б), приведенного содержания гидроксила ОН (в и г), а также приведенного содержания алкилгидроперекиси $C_{14}H_{29}O_2H$ и H_2O_2 (д) при самовоспламенении капли н-тетрадекана с $d_0 = 20$ мкм ($p_0 = 2.5$ МПа и $T_0 = 650$ К)

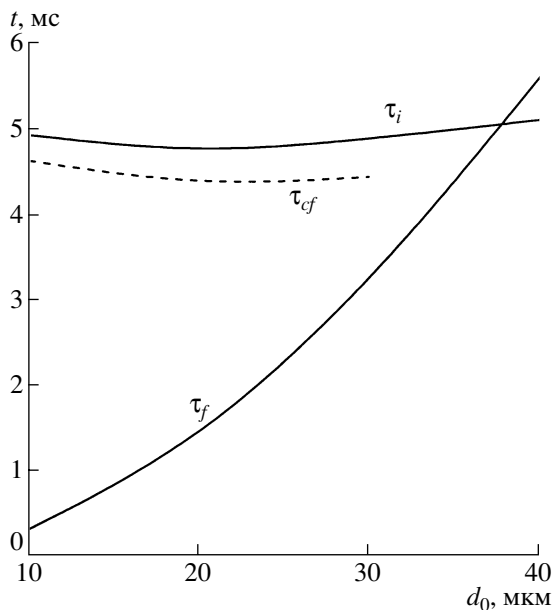


Рис. 4. Расчетные зависимости суммарной задержки самовоспламенения τ_i , времени задержки холодного пламени τ_{cf} и времени жизни капли τ_f от начального диаметра капле d_0 при $p_0 = 2.5$ МПа и $T_0 = 650$ К.

компонента смеси. По определению, приведенное содержание i -го компонента $I_i(t)$ – это отношение суммарной массы i -го компонента в газовой фазе в момент времени t к начальной массе капли, т.е.

$$I_i(t) = M_0^{-1} \int_{r(t)}^R 4\pi\xi^2 \rho_g(t, \xi) Y_i(t, \xi) d\xi. \quad (7)$$

На рис. 3а–д показаны примеры расчетных зависимостей от времени квадрата относительного диаметра капли $(d/d_0)^2$ (а), максимальной температуры газа T_{max} (б), приведенного содержания гидроксила ОН (в и г), а также приведенного содержания алкилгидроперекиси $C_{14}H_{29}O_2H$ и H_2O_2 (д) при самовоспламенении капли н-тетрадекана с $d_0 = 20$ мкм ($p_0 = 2.5$ МПа и $T_0 = 650$ К).

Время жизни капли τ_f определяли, исходя из условия уменьшения ее массы в 30 раз. Стрелкой на рис. 3а показано расчетное время жизни капли с $d_0 = 20$ мкм ($\tau_f \approx 1.32$ мс). По истечении времени τ_f массу капли “замораживали” и допускали прогрев жидкости до критической температуры. Из рис. 3б видно, что в начале процесса максимальная температура газа вокруг капли (на внешней границе расчетной области) снижается вследствие испарения и прогрева жидкости. К моменту времени около 1.7 мс T_{max} уменьшается приблизительно на 40 К, и дальнейшее снижение максимальной температуры газа прекращается вследствие “исчезновения” капли и нарастающего теп-

ловыделения в результате химических реакций. Самовоспламенение происходит в две стадии: сначала появляется холодное пламя с временем задержкой $\tau_{cf} = 4.33$ мс (показано стрелкой на рис. 3б) и подъемом температуры приблизительно на 200 К, а затем происходит горячий взрыв с суммарной задержкой $\tau_i = 4.71$ мс (показано стрелкой на рис. 3б) и подъемом температуры приблизительно до 2200 К.

Из сравнения рис. 3а и 3б видно, что для капли с $d_0 = 20$ мкм $\tau_{cf} > \tau_f$. Это означает, что мелкие капли успевают испариться до возникновения холодного пламени и процесс холодного пламенного окисления происходит в относительно большом газовом объеме. Такие условия близки к условиям протекания холодного пламенного окисления в гомогенной смеси, где оно было открыто и многократно наблюдалось.

С одной стороны, из сравнения рис. 3б с рис. 3в или 3г (то же, что и на рис. 3в, но при большем временном разрешении) следует, что повышение температуры в холодном пламени совпадает с нарастанием концентрации гидроксила. С другой стороны, из сравнения рис. 3в или 3г с рис. 3д следует, что нарастание концентрации гидроксила совпадает с распадом алкилгидроперекиси $C_{14}H_{29}O_2H$ (реакция № 8 в таблице). В гомогенных смесях последний приводит к появлению холодного пламени [18]. Отметим, что на рис. 3г по окончании суммарной задержки самовоспламенения ($\tau_i = 4.71$ мс) отчетливо виден локальный максимум гидроксила, совпадающий с распадом перекиси водорода H_2O_2 на рис. 3д (реакция $H_2O_2 = OH + OH$ в блоке детального механизма окисления углеводородов C_1 – C_2). В гомогенных смесях этот процесс приводит к появлению голубого пламени [18]. На температурной кривой рис. 3б появление голубого пламени не идентифицируется в связи с тем, что оно практически совпадает с появлением горячего пламени.

На рис. 4 представлены расчетные зависимости суммарной задержки самовоспламенения τ_i и времени задержки холодного пламени τ_{cf} от начального диаметра капле d_0 при $p_0 = 2.5$ МПа и $T_0 = 650$ К. Кроме кривых зависимостей $\tau_i(d_0)$ и $\tau_{cf}(d_0)$, на рис. 4 приведена расчетная зависимость времени жизни капли от начального диаметра $\tau_f(d_0)$. Видно, что $\tau_{cf} > \tau_f$ лишь для капле с $d_0 < 35$ мкм. При $d_0 < 35$ мкм суммарная задержка самовоспламенения слабо зависит от диаметра капле, и главной составляющей τ_i является время задержки холодного пламени τ_{cf} . Отметим, что определение τ_{cf} по температурной кривой для капле с $d_0 > 30$ мкм затруднительно, так как температурная кривая становится похожей на кривую одностадийного самовоспламенения.

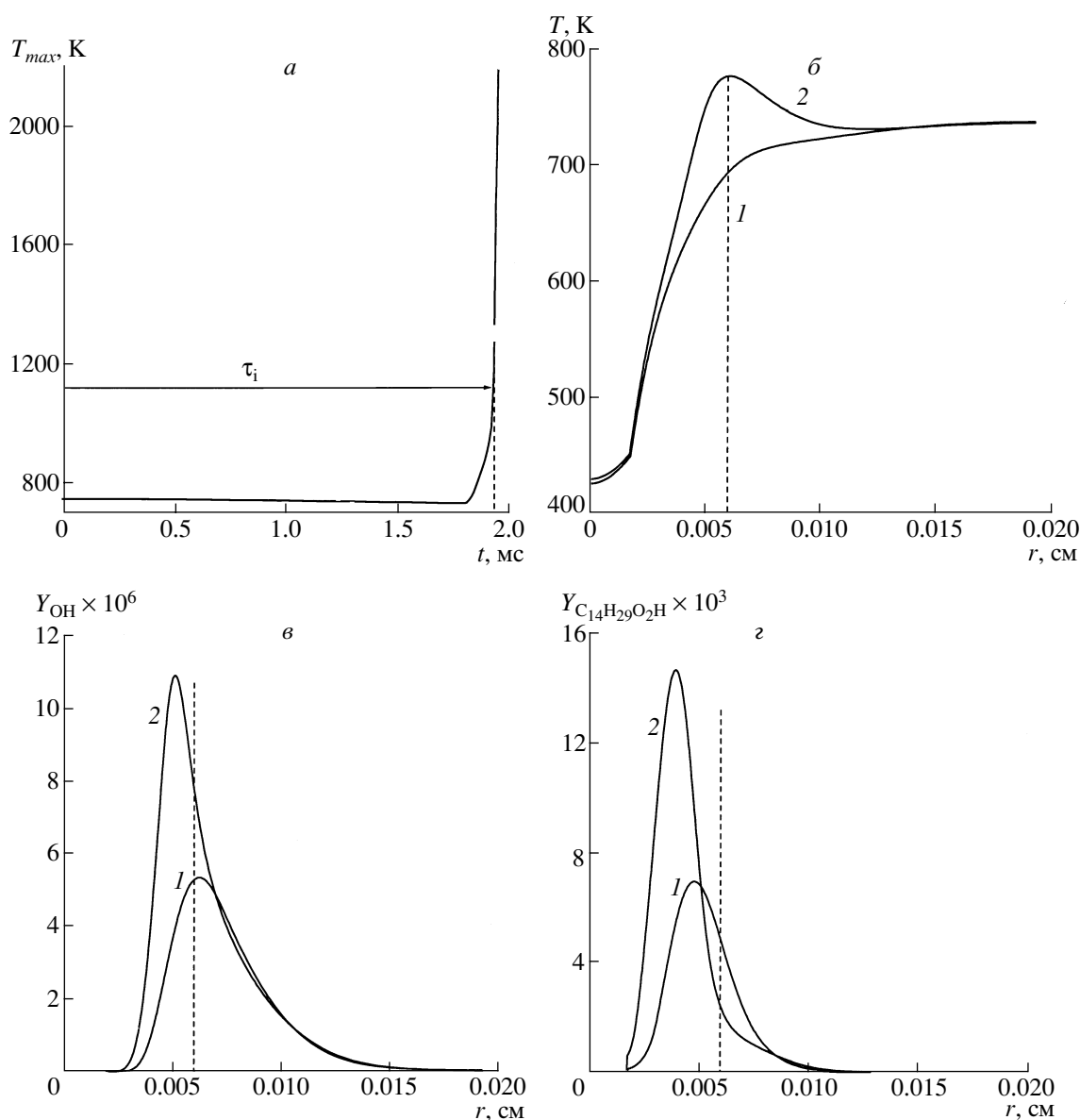


Рис. 5. Расчетная зависимость максимальной температуры газа T_{max} от времени (а) и мгновенные радиальные распределения температуры (б), массовых концентраций гидроксила Y_{OH} (в) и алкилгидроперекиси $Y_{C_{14}H_{29}O_2H}$ (г) в моменты времени $t = 1.75$ (кривые 1) и 1.85 мс (кривые 2) при самовоспламенении капли н-тетрадекана с $d_0 = 40$ мкм ($p_0 = 2.5$ МПа и $T_0 = 750$ К).

Рассмотрим теперь случай, когда $\tau_{cf} > \tau_f$ на примере самовоспламенения капли н-тетрадекана с $d_0 = 40$ мкм ($p_0 = 2.5$ МПа и $T_0 = 750$ К). Из рис. 5а следует, что суммарная задержка самовоспламенения в этом случае $\tau_i = 1.94$ мс (показана стрелкой). К моменту самовоспламенения площадь поверхности капли d^2 уменьшается на 20% и испаряется около 30% массы капли. По кривой зависимости $T_{max}(t)$ холодное пламя явно не обнаруживается. Оно не обнаруживается и по кривым приведенного содержания гидроксила и алкилгидроперекиси. Это связано с существенной неоднородностью

температурного и концентрационных полей вокруг капли. Тем не менее при тщательном анализе этих полей обнаруживается, что локально все закономерности, характерные для развития холодного пламени в гомогенных смесях, остаются в силе.

На рис. 5б–г показаны мгновенные радиальные распределения температуры (б), а также массовых концентраций гидроксила Y_{OH} (в) и алкилгидроперекиси $Y_{C_{14}H_{29}O_2H}$ (г) в моменты времени $t = 1.75$ (кривые 1) и 1.85 мс (кривые 2). Из рис. 5б

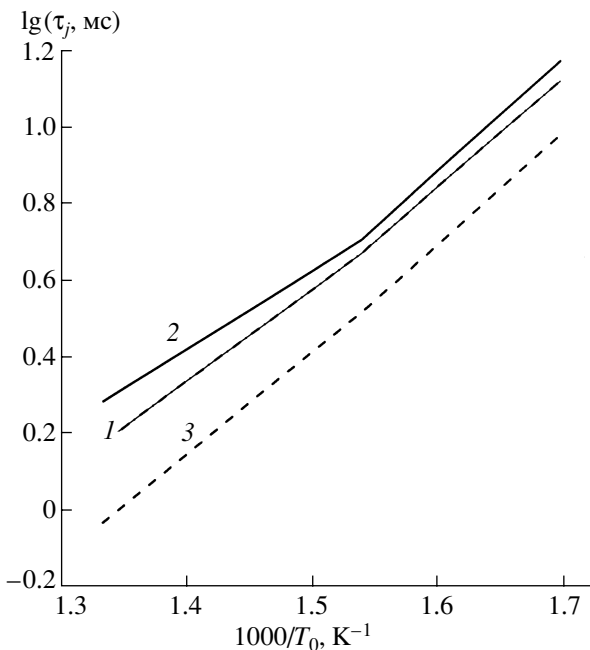


Рис. 6. Сравнение расчетных суммарных задержек самовоспламенения τ_j для капель с начальным диаметром $d_0 = 20$ (кривые 1 и 3) и 40 мкм (2) при разном давлении: $p_0 = 2.5$ МПа (кривые 1 и 2) и 5.0 МПа (3).

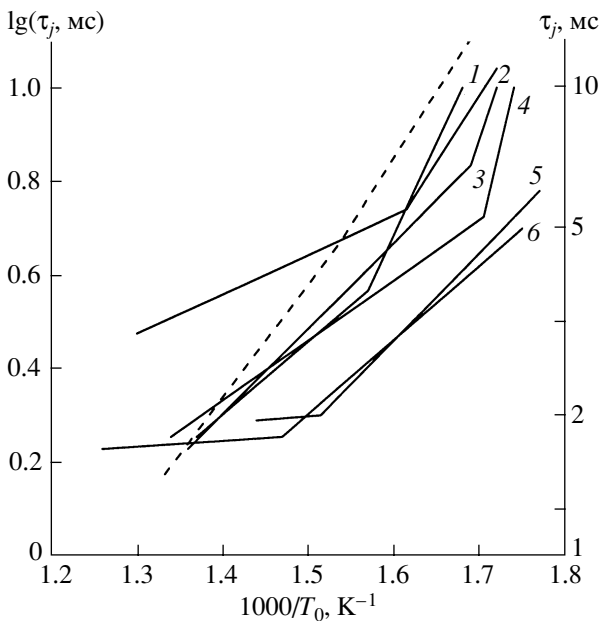


Рис. 7. Сравнение расчетной суммарной задержки самовоспламенения для капли н-тетрадекана диаметром $d_0 = 20$ мкм (штриховая кривая) с измеренными значениями задержки горячего взрыва [21] (сплошные кривые) для капель тяжелых топлив с разными Ц.Ч. при использовании двух разных распылителей и $p_0 = 2.5$ МПа: 1 – Ц.Ч. = 49 (распылитель № 1), 2 – 50 (№ 1), 3 – 49 (№ 2), 4 – 50 (№ 2), 5 – 70 (№ 2) и 6 – 62 (№ 2).

следует, что перед самовоспламенением в периоде задержки между $t = 1.75$ и 1.85 мс на расстоянии $r = 0.006$ см от центра капли (отмечено штриховой линией) происходит локальный подъем температуры. Этот подъем температуры соответствует ускорению реакции, происходящему вследствие локально повышения концентрации гидроксила на таком же расстоянии от центра капли (рис. 5в), и в свою очередь вызван локальным распадом алкилгидроперекиси (рис. 5з). Специальный расчетный эксперимент показал, что если с момента времени $t = 1.75$ мс активные продукты распада алкилгидроперекиси в реакции № 8 в таблице ($C_{14}H_{29}O + OH$) заменить на гораздо более инертные начальные реагенты ($C_{14}H_{30} + O_2$), реакция резко замедляется, и вместо разогрева происходит охлаждение от испарения капли. Таким образом, все происходит так же, как и в гомогенной смеси, но локально. Именно поэтому по осредненным характеристикам холоднотлеменная стадия явно не наблюдается.

На рис. 6 представлено сравнение расчетной суммарной задержки самовоспламенения τ_j для капель с начальным диаметром $d_0 = 20$ и 40 мкм при разном давлении (2.5 и 5.0 МПа). Видно, что задержки увеличиваются с увеличением размера капель, но незначительно. При возрастании давления от 2.5 до 5.0 МПа задержки самовоспламенения капель существенно сокращаются, что согласуется с экспериментальными данными.

Представляет интерес сравнить полученные расчетные результаты с известными экспериментальными данными. Для этого выбрали эксперименты, проведенные на одноцилиндровой установке одиночных циклов, воспроизводящей дизельный процесс [21]. В экспериментах, проведенных в работе [21], капли получались при впрыскивании топлива через форсунку. Из опытов известно, что распад струи происходит за время, меньшее 1 мс. При этом образуются капли разного диаметра – приблизительно от 10 до 40 мкм, и в области распадающейся топливной струи реализуется весь спектр составов по коэффициенту избытка топлива. Кроме того, процессы межфазного тепло- и массообмена могут ускоряться вследствие турбулентности жидкой струи и турбулентности пульсаций скорости воздуха в камере. Несмотря на то, что используемая модель не описывает процесс проникновения струи топлива в сжатый и нагретый воздух и распад струи, все же можно надеяться, что расчеты правильно отражают наблюдаемые тенденции.

На рис. 7 приведено сравнение расчетной суммарной задержки самовоспламенения для капли н-тетрадекана диаметром $d_0 = 20$ мкм (штриховая кривая) с измеренными значениями задержки горячего взрыва [21] (сплошные кривые) для ка-

пель тяжелых топлив с разными Ц.Ч. при использовании двух разных распылителей № 1 и № 2 $p_0 = 2.5$ МПа. Видно, что модель удовлетворительно (по порядку величины) предсказывает суммарную задержку самовоспламенения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование неэмпирической модели испарения и горения капли вместе с новым кинетическим механизмом низкотемпературного окисления н-тетрадекана позволило исследовать некоторые качественные и количественные особенности самовоспламенения капель тяжелого углеводородного топлива в условиях дизеля. Оказалось, что самовоспламенение капель, вообще говоря, происходит так же, как и в гомогенной смеси, т.е. в две стадии: сначала появляется холодное пламя, а затем происходит горячий взрыв. В некоторых случаях удается идентифицировать и стадию голубого пламени.

Мелкие капли до самовоспламенения успевают испариться, и процесс холоднопламенного окисления происходит в относительно большом газовом объеме с почти однородными температурными и концентрационными полями. Поэтому стадия холодного пламени легко идентифицируется по кинетическим кривым для осредненных параметров газа. В этом случае условия протекания холоднопламенного окисления близки к условиям в гомогенной смеси, при которых холодные пламена неоднократно наблюдались в экспериментах.

Крупные капли не успевают испариться до самовоспламенения паров. Самовоспламенение происходит локально, на некотором расстоянии от поверхности капли – в области, где имеются существенные неоднородности температурного и концентрационных полей. При самовоспламенении сначала наблюдается локальное накопление алкилгидроперекиси с последующим ее распадом, приводящим к возникновению холодного пламени – локальному повышению концентрации гидроксила. За стадией холодного пламени с некоторой задержкой следует стадия горячего взрыва – тоже локального. Вследствие локального характера самовоспламенения стадию холодного пламени трудно идентифицировать по кинетическим кривым для осредненных параметров газа.

Все эти особенности согласуются с опытными наблюдениями холодных пламен в дизеле, проведенными с помощью записей давления, свечения и кинорегистраций [21].

При моделировании рабочего процесса в дизеле следует учитывать указанные особенности самовоспламенения капель. Однако использование

“сеточных” численных методов для решения многомерных газодинамических задач может привести к значительному искажению характера самовоспламенения. В таких методах испаренное горючее равномерно смешивается с газом, заполняющим расчетную ячейку, причем размер ячейки, как правило, на несколько порядков превышает размеры капель. В этом случае самовоспламенение всегда происходит по всему объему расчетной ячейки независимо от степени испарения капель. Другими словами, локальное самовоспламенение – явление, присущее относительно крупным каплям, выпадает из рассмотрения. Альтернативой “сеточным” методам может служить “бессеточный” метод [6–9], в котором учитывается влияние локальных распределений параметров турбулентного течения на протекание химических превращений.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 02-03-33168) и Международным научно-техническим центром (проект № 2740).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нугматулин Р.И.* Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука. 1987.
2. *Mashayek F., Pandya R.V.R.* // Progress in Energy and Combustion Sciences. 2003. V. 29. P. 329.
3. *Kailasanath K., Chang E.* // Advanced Computation and Analysis of Combustion / Eds. Roy G. D., Frolov S. M., Givi P. Moscow: ENAS Publ., 1997. P. 122.
4. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Евлампиев А.В., Посвянский В.С., Фролов С.М.* // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 3. С. 58.
5. *Фролов С.М., Посвянский В.С., Басевич В.Я. и др.* // Химическая физика. 2004. Т. 23. № 4. С. 75.
6. *Rose M., Roth P., Frolov S.M., Neuhaus M.G., Klements R.* // Advanced Computation and Analysis of Combustion / Eds. Roy G.D., Frolov S.M., Givi P. Moscow: ENAS Publ., 1997. P. 175.
7. *Rose M., Roth P., Frolov S.M.* // Combust. Sci. Techn. 1999. V. 149. P. 95.
8. *Rose M., Roth P., Frolov S.M., Neuhaus M.G.* // J. Engineering Turbulence Modelling and Experiments. 1999. V. 4. P. 851.
9. *Rose M., Roth P., Frolov S.M.* // Acta Mechanica. 2000. V. 145. P. 45.
10. *Сметанюк В.А., Фролов С.М.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 7. С. 40.
11. *Фролов С.М., Басевич В.Я., Посвянский В.С., Сметанюк В.А.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 7. С. 49.
12. *Frolov S.M., Basevich V.Ya., Belyaev A.A., Posvyanskii V.S., Smetanyuk V.A.* // Combustion and Pollution: Environmental Effect / Eds. Roy G.D., Frolov S.M., Starik A.M. Moscow: Torus Press. 2004. P. 187.

13. *Frolov S.M.* // Proc. Intern. Conf. on Combustion and Detonation – Zel'dovich Memorial. 2004. CD. Paper No. OP-07.
14. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
15. *Соколик А.С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во. АН СССР. 1960.
16. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Брандштеттер В., Нейгауз М.Г., Таил Р., Фролов С.М.* // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. № 6. С. 15.
17. *Basevich V.Ya.* // Handbook of heat and mass transfer / Ed. Chermisinoff N. Houston: Gulf. Publ., 1990. V. 4. P. 769.
18. *Басевич В.Я., Веденев В.И., Арутюнов В.С.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 5. С. 73.
19. *Ciezki H., Adomeit G.* // Combust. Flame. 1993. V. 93. P. 421.
20. *Pfahl U., Fieweger K., Adomeit G.* // IDEA-EFFECT. SP-FK4. Aachen. Final Report. 1996.
21. *Соколик А.С., Басевич В.Я.* // ЖФХ. 1954. Т. 28. № 11. С. 1935.