

плана может меняться с целью успешной профессиональной деятельности или по заказу конкретного работодателя. Другими словами, если образование выполняет заказ общества, то оно должно ориентироваться именно на него, а выпускники должны быть, по крайней мере, профессионалами в том узком направлении, которое дает ему двухуровневое образование. Таким образом, если анализировать ГОСы третьего поколения, то следует признать, что бакалавры должны быть *обучены* для работы в промышленности, а магистры – *образованные* для выполнения более сложных задач в промышленности и образовании. Здесь важно не потерять тот основной стержень подготовки выпускников вуза, который был накоплен еще в советской высшей школе и благодаря которому её выпускники до сих пор высоко ценятся за рубежом.

В. Я. Басевич, А. А. Беляев, С. Н. Медведев, В. С. Посвянский, Ф. С. Фролов, С. М. Фролов (Россия, Москва, ИХФ РАН)

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ КАПЕЛЬ Н-ГЕПТАНА

Известно, что н-гептану как представителю гомологического ряда нормальных алканов присуще многостадийное низкотемпературное самовоспламенение, связанное с существованием конкурирующих механизмов разветвления цепи. Многостадийное самовоспламенение гомогенных смесей н-гептана с воздухом реализуется в виде последовательности «холодного», «голубого» и «горячего» пламени. Одно из ярких следствий многостадийности самовоспламенения – существование области с отрицательным температурным коэффициентом (ОТК) скорости реакции, когда при более высокой начальной

© Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н. и др. 2010

температуре суммарные задержки самовоспламенения оказываются больше, чем при низкой температуре.

Методы современной математической теории горения позволяют проводить расчеты самовоспламенения и ламинарного горения газовых смесей *n*-гептана без привлечения подгоночных коэффициентов, и получать удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Такие расчеты проводятся с использованием детальных кинетических механизмов (ДКМ) окисления горючего и баз данных теплофизических свойств веществ.

Что касается самовоспламенения и последующего горения капель *n*-гептана, то в расчетах этих процессов используются, в основном, эмпирические [1] или полуэмпирические [2...4] кинетические механизмы.

Основной недостаток таких механизмов заключается в том, что их применимость для условий конкретных расчетов необходимо предварительно проверять, привлекая соответствующие опытные данные, которых, как правило, не хватает. Указанные механизмы часто экстраполируют на ту область определяющих параметров, в которой такие проверки не проводились. В настоящее время лишь в редких случаях самовоспламенение и горение капель *n*-гептана исследуется на основе ДКМ [5, 6].

Отметим, что ни в одной из работ [2...6] по математическому моделированию самовоспламенения и горения капель *n*-гептана стадия «голубого» пламени не наблюдалась, а само ее существование даже не обсуждалось. Кроме того, все попытки учета коллективных эффектов в капельных газовзвесах сводились к осреднению температуры и концентрации пара горючего в пространстве между каплями. Между тем, известны другие, более точные, подходы к учету коллективных эффектов в капельных газовзвесах, например [7, 8].

Рассмотрим математическую модель самовоспламенения и горения одиночных капель *n*-гептана, а также однородных

монодисперсных капельных газовзвесей с использованием неэмпирической модели прогрева, испарения, самовоспламенения и горения капли [7, 8] и ДКМ окисления горючего [9].

Сферически симметричная модель [7, 8] основана на нестационарных дифференциальных уравнениях сохранения вещества и энергии в жидкой и газовых фазах при переменных теплофизических свойствах. В постановке задачи использована концепция многокомпонентной диффузии в газовой фазе. Модель построена для условий постоянного давления в системе «газ – капли» и микрогравитации. Важное достоинство ДКМ [9] – то, что он описывает как многостадийное низкотемпературное окисление с «холодными» и «голубыми» пламенами, так и высокотемпературное горение *n*-гептана и не требует дополнительных проверок.

Решали задачу о самовоспламенении и последующем горении сферических капель *n*-гептана разного размера в широком диапазоне условий по давлению p , температуре газа T_{g0} и коэффициенту избытка горючего в газовзвеси Φ . Считали, что в начальный момент времени воздух вокруг капли был однородно прогрет до температуры T_{g0} , а начальная температура жидкости равна $T_{d0} = 293$ К. Радиус расчетной области вокруг капли R (характеризует полурасстояние между соседними каплями в газовзвеси) принимали достаточно большим по сравнению с начальным радиусом капли r_0 , так что в процессе самовоспламенения физические параметры на границе расчетной области не изменялись. Подчеркнем, что в соответствии с [7] любому выбранному значению R соответствует определенное значение коэффициента избытка горючего Φ в однородной монодисперсной капельной газовзвеси:

$$R = r_0 \left[\rho_d / (\rho_g \Phi \phi_{st}) \right]^{1/3} \quad (1)$$

где ρ_d и ρ_g – плотность жидкости и газа соответственно, а ϕ_{st} – массовая доля горючего в стехиометрической смеси (для воздушной смеси н-гептана $\phi_{st} \approx 0.062$).

По истечении некоторого промежутка времени – периода индукции самовоспламенения τ_i – в газе на некотором расстоянии от поверхности капли происходило самовоспламенение. В расчетах период индукции τ_i определяли как интервал времени от начала процесса до точки пересечения двух касательных к кривой максимальной температуры газа: одной – параллельной оси времени, и другой – в точке перегиба.

Расчеты показали, что при определенных условиях по давлению и температуре при самовоспламенении капель н-гептана проявляется многостадийность, хорошо известная для газофазного окисления. При определенных значениях температуры T_{g0} и давления p многостадийность проявляется в виде последовательных «холодных» и «голубых» пламен, предваряющих «горячий» взрыв в газовой фазе.

После «горячего» взрыва капля начинает гореть. Сначала на некотором расстоянии от поверхности капли образуется высокотемпературное пламя, а затем температура пламени выходит на стационарное значение, т.е. наступает период стационарного горения капли. По скорости регрессии квадрата диаметра капли можно определить значение так называемой константы скорости горения K , входящей в выражение:

$$d^2 = d_0^2 - Kt \quad (2)$$

где d – диаметр капли в момент времени t . В действительности, зависимость $d^2(t)$ более сложная, чем линейная зависимость (2). Поэтому константу K обычно определяют по участку кривой $d^2(t)$ после самовоспламенения капли.

На рис. 1 представлены расчетные зависимости τ_i и K от давления P при $d_0 = 700$ мкм, $T_{g0} = 1000$ К и $\Phi = 1$. Видно резкое увеличение задержек самовоспламенения в области низких давлений. Черные точки на рис. 1 соответствуют экспериментальным данным [3, 10] по самовоспламенению одиночных капель н-гептана. В отличие от τ_i зависимость $K(P)$ на рис. 1 относительно слабая: с ростом давления K незначительно возрастает. Светлые точки на рис. 1 соответствуют экспериментальным данным [11]. В целом, видно удовлетворительное согласие результатов расчетов и прямых измерений как для τ_i , так и для K .

На рис. 2 представлены расчетные зависимости τ_i и K от начального коэффициента избытка горючего Φ в газозвеси при $d_0 = 60$ мкм, $T_{g0} = 1000$ К и $P = 20$ атм. Видно, что зависимости $\tau_i(\Phi)$ и $K(\Phi)$ очень слабые. Подчеркнем, что расчеты проведены лишь для $\Phi < 3$, когда полурасстояние между каплями в газозвеси R еще достаточно велико: при $\Phi = 3$ согласно (1) $R/r_0 \approx 7$. Однако при горении газозвесей, сильно обогащенных горючим, необходимо учитывать образование сажи и продуктов пиролиза горючего, а также теплообмен излучением – эффекты, которые в модели [7, 8] не учтены.

На рис. 3 представлены расчетные зависимости τ_i и K от начального диаметра капель d_0 в газозвеси стехиометрического состава ($\Phi = 1$) при $T_{g0} = 1000$ К и $P = 20$ атм. Если ход зависимости $\tau_i(d_0)$ не вызывает вопросов, –

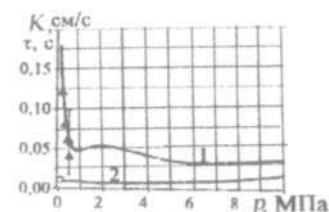


Рис. 1. Расчетные зависимости τ_i и K от давления P : $d_0 = 700$ мкм, $T_{g0} = 1000$ К и $\Phi = 1$ (точки соответствуют экспериментальным данным [3, 10, 11])

при малых размерах каплей горячая смесь образуется быстрее, — то зависимость $K(d_0)$, на первый взгляд, противоречит соотношению (2). Однако следует иметь в виду, что соотношение (2) не учитывает «коллективные» эффекты в газозвеси стехиометрического состава, тогда как расчетная зависимость $K(d_0)$ получена с учетом условий экранировки потоков массы и энергии на границе расчетной области R .

В химической кинетике газозвесных реакций для определения Аррениусовских параметров (предэкспонентов и энергий активации) элементарных стадий или некоторых суммарных процессов обычно строят зависимости логарифма периода индукции самовоспламенения $\ln \tau_i$ от обратной температуры T_{g0}^{-1} .

Несмотря на то, что самовоспламенение и горение капли происходит в газовой фазе, химический процесс осложняется испарением жидкости, теплопроводностью, взаимной

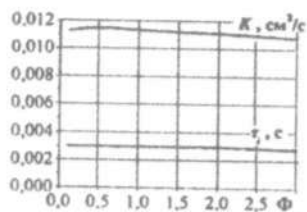


Рис. 2. Расчетные зависимости τ_i и K от коэффициента избытка горючего Φ в капельной газозвеси: $d_0 = 60$ мкм, $T_{g0} = 1000$ К и $p = 2$ МПа

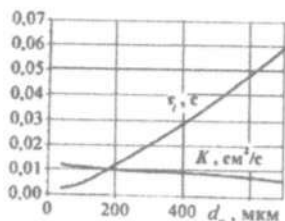


Рис. 3. Расчетные зависимости τ_i и K от начального диаметра капли d_0 : $T_{g0} = 1000$ К, $p = 2$ МПа и $\Phi = 1$.

диффузией горючего, окислителя, промежуточных и конечных продуктов, а также конвективным (стефановским) течением. Тем не менее, построив зависимость $\ln \tau_i - T_{g0}^{-1}$, можно определить некоторые эффективные Аррениусовские параметры

для процесса самовоспламенения каплей. Как следует из рис. 4, при $p = 20$ атм, $\Phi = 1$ и $d_0 = 60$ мкм расчетная $\ln \tau_i - T_{g0}^{-1}$ зависимость для каплей н-гептана имеет S-образную форму. Такая же форма, но более ярко выраженная, характерна для газозвеси окисления н-гептана в однородных условиях [9].

Из рис. 4 следует, что при $p = 2$ МПа, $\Phi = 1$ и $d_0 = 60$ мкм эффективная энергия активации E в высокотемпературной области для процесса самовоспламенения каплей примерно равна 18 ккал/моль, а в низкотемпературной — около 8 ккал/моль.

Точки на рис. 4 соответствуют измерениям [12, 13]. В [12] τ_i измеряли, впрыскивая струю жидкого н-гептана, в электрически нагреваемую печь. Момент воспламенения определяли, регистрируя

появление свечения фототранзистором. Отметим, что для конкретных расчетных условий, используемых при построении рис. 1...4, в литературе удалось найти лишь ограниченное количество экспериментальных значений K . Однако имеющиеся литературные экспериментальные данные для н-гептана при разных значениях T_{g0} , p , Φ и d_0 дают

$K = 0.0047 - 0.0157 \text{ см}^3/\text{с}$. Поскольку полученные расчетные значения K вполне согласуются с результатами измерений, можно заключить, что эмпирическая модель [7, 8], дополненная ДКМ газозвеси окисления н-гептана [9], удовлетворительно описывает не только самовоспламенение, но и горение каплей.

Работа выполнена в рамках государственного контракта №П502 по федеральной целевой программе «Научные и научно-

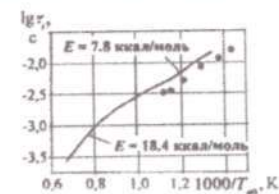


Рис. 4. Расчетная зависимость $\ln \tau_i$ от T_{g0}^{-1} : $d_0 = 60$ мкм, $p = 2$ МПа и $\Phi = 1$ (точки — эксперимент [12] при $p = 2,1$ МПа)

педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г., а также при поддержке РФФИ (проект 08-08-00068).

Библиографический список

1. Фролов С. М., Басевич В. Я. // В кн.: Законы горения / Под ред. Ю. В. Полежаева. М.: УНПЦ «Энергомаш», 2006. С.130.
2. Tanabe M., Kono M., Sato J., Koenig J., Eigenbrod C., Dinkelacker F., Rath H. J. // *Combustion Science and Technology*. 1995. V. 108. P. 103.
3. Schnaubelt S., Moriue O., Coordes T., Eigenbrod C., Rath H. J. // *Proc. Combustion Institute*. 2000. V. 28. P. 953.
4. Marchese A. J., Drryer F.L., Nayagam V. // *Combustion and Flame*. 1999. V. 116. P. 432.
5. Cano Wolf M., Meisl J., Koch R., Wittig S. // *Proc. Combustion Institute*. 1998. V. 27. P. 2025.
6. Cuoci A., Mehl M., Buzzi-Ferraris G., Faravelli T., Manca D., Ranzi E. // *Combustion and Flame*. 2005. V. 143. P. 211.
7. Фролов С. М., Посвянский В. С., Басевич В. Я., и др. // *Химическая физика*. 2004. Т. 23. № 4. С. 75.
8. Фролов С. М., Басевич В. Я., Фролов Ф. С., Борисов А. А., Сметанюк В.А., Авдеев К. А., Гоц А. Н. // *Химическая физика*. 2009. Т. 28. № 5. С. 3.
9. Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М. // *Химическая физика*. 2010 (принята в печать).
10. Tanabe M., Bolik T., Eigenbrod C., Rath H.J. // *Proc. Combustion Institute*. 1996. V. 26. P. 1637.
11. Kobayasi K. // *Proc. Combustion Institute*. 1955. V. 5. P. 141.
12. Ikura S., Kadota T., Hiroyasu H. // *Trans. Japan Soc. Mech. Engrs*. 1981. V. 41. P. 1559.