

16. Саламандра Г.Д., Майоров Н.И. Неустойчивость фронта пламени в электрическом поле // Там же. — 1978. — 14, № 3. — С. 90—96.
17. Майоров Н.И. О механизме воздействия допробойного постоянного электрического поля на распространение пламени в трубах с неизолированными электродами // Там же. — 1985. — 21, № 5. — С. 48—53.
18. Tewari G.P., Wilson I.R. An Experimental Study of the Effects of High Frequency Electric Fields on Laser Induced Flame Propagation // Combust. Flame. — 1985. — 24, N 2. — P. 159—167.
19. Асакава Т. Воздействие электрического поля на процессы горения жидкого топлива // Вопросы горения. — М.: Металлургия, 1963. — С. 419—426.
20. Черепнин С.Н., Дашевский В.Н. Влияние внешнего электрического поля на параметры горения и электризацию сопла энергетической установки // ФГВ. — 1990. — 26, № 6. — С. 74—78.
21. Пурмал М.Я. Горение пропана в электрическом поле // Электронная обработка материалов. — 1981. — № 2. — С. 53—54.
22. Ксенофонтов С.И., Денисов Ф.Т. Распределение заряженных частиц по высоте факела углеводородного пламени, содержащего металл // Электрофизика горения: Тезисы докладов. — Караганда: ХМИ АН КазССР, 1987. — С. 32.
23. Флорко А.В., Казницкий С.В., Золотко А.Н. и др. О механизме переноса конденсированных продуктов сгорания на поверхность горячей частицы магния // ФГВ. — 1983. — 19, № 6. — С. 24—29.

107005, г. Москва,  
МГТУ им. Н.Э. Баумана

Поступила в редакцию  
27/VII 1993

УДК 621.43.057

А.А. Бузуков

### ПРОМОТИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ АЛКИЛНИТРАТОВ НА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ КЕРОСИНОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

На основании результатов экспериментального исследования зависимости периода задержки воспламенения керосиновоздушной смеси с присадкой алкилнитратов от исходной температуры среды делается вывод о том, что промотирующее действие присадки заключается в постепенном предпламенном саморазогреве отдельных очагов в струе смеси еще в процессе ее развития и лимитируется степенью подготовленности топлива к реагированию, затрудняемой условиями импульсного смесеобразования.

Известно, что многие нитраты органических соединений при подмешивании в жидкие углеводородные топлива даже в количестве 0,5—2 % заметно улучшают их воспламеняемость, что может быть использовано в некоторых химических технологиях или для повышения пусковых и эксплуатационных характеристик двигателей внутреннего сгорания [1—3]. Активное влияние алкилнитратов в основном связывается с созданием более благоприятных условий для самовоспламенения топливовоздушной смеси за счет образования в ней дополнительных активных центров и локального повышения температуры при развитии экзотермических реакций. И если качественная и в определенной степени количественная картина хода молекулярно-кинетических превращений и тепловых процессов для простейших газозвудушных смесей исследована детально [4—6], то для более сложных углеводородов, особенно содержащих конденсированную фазу, единой точки зрения на роль лимитирующих факторов на воспламенение не выработано до настоящего времени. Вопрос осложняется тем, что воспламенению предшествует процесс образования топливовоздушной смеси, влияющей на зарождение и ход химической реакции. Поэтому в большинстве исследований, описывающих влияние промоторов на процессы воспламенения и горения жидких топлив, фиксируются лишь некоторые интегральные результаты.

Основная характеристика воспламеняемости топливовоздушной смеси — период задержки воспламенения (ПЗВ). Этот параметр имеет строгий физический смысл для простых реакций, когда кинетические зависимости полностью определяются законом Аррениуса, и для определения ПЗВ ис-

© А.А. Бузуков, 1994.

пользуется широко известное уравнение, построенное на основе модели теплового воспламенения гомогенных смесей:

$$\tau_i = Ap_0^{1-\nu} \exp(E/RT_0),$$

где  $p_0, T_0$  — исходные давление и температура смеси перед началом процесса;  $\nu$  — суммарный порядок реакции;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $A$  — размерный коэффициент;  $E$  — энергия активации.

При изучении процессов в двигателях внутреннего сгорания традиционно принято [7] описывать ПЗВ воспламенения жидких углеводородных топлив, распыляемых в среде нагретого окислителя, такой же формулой, но в качестве  $E$  используется понятие так называемой эффективной энергии активации  $E_e$ , а коэффициент  $A$  в основном определяется динамикой смесеобразования.

Относительно параметра  $E_e$  следует сказать следующее. В условиях подачи в камеру сгорания жидкого топлива для начала контакта его с окислителем требуется определенное время на реализацию процесса смесеобразования, т.е. на создание способной к зарождению реакции топливовоздушной смеси и развитие в ней предпламенных процессов. Только после этого и начинается собственно воспламенение. Поэтому в таких случаях ПЗВ — это тот отрезок времени, в течение которого идут как процессы тепло- и массопереноса, так и химические превращения. Несмотря на то, что эти процессы на определенной стадии являются взаимопроникающими, учитывать физико-механический фактор при анализе зависимости ПЗВ от условий в среде необходимо [8]. Нередко именно этим обстоятельством объясняется то, что значения  $E_e$ , определенные разными исследователями путем измерения ПЗВ, меняются для практически интересных видов топлив от 50 до 200 кДж/моль, причем значительный разброс наблюдается даже для одного и того же вида топлива, если эксперименты проводятся в различных условиях [7].

В настоящей работе приводятся результаты экспериментов по определению ПЗВ топливовоздушной смеси, образованной импульсным высоконапорным впрыском керосина КО-20 в бомбу постоянного объема, заполненную сжатым и нагретым воздухом. Исследовано влияние на ПЗВ алкилнитрата (нитраты жирных спиртов), добавляемого в керосин в количестве до 20 % по объему. Фундаментальное изучение самовоспламенения керосина, впрыскиваемого в стационарный поток нагретого воздуха, и в том числе с использованием нитратных промоторов проведено в [9], а также в [10] по известной методике ударных труб. Но в предлагаемой вниманию работе полученные данные, дополняя имеющийся экспериментальный материал, вскрывают влияние на процесс самовоспламенения импульсной технологии смесеобразования, имеющей важное практическое значение. При этом данные анализируются с позиций изложенного выше принципа определения ПЗВ как параметра, зависящего от физико-механических и химических факторов. Одновременно результаты исследования позволяют коснуться и особенностей механизма промоторирующего действия нитратных присадок в рассматриваемых условиях.

Эксперименты проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1, по методике [8]. Основной элемент установки — камера сгорания с

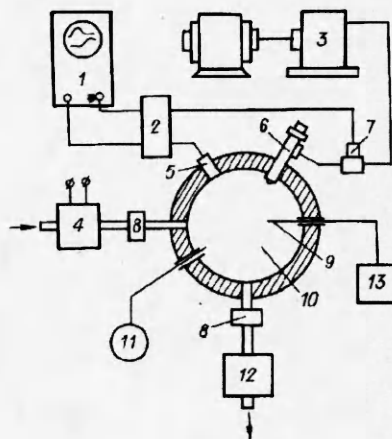


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — осциллограф С8-11; 2 — высокоомный преусилитель УПД; 3 — плунжерный топливный насос; 4 — внешний подогреватель воздуха; 5 — датчик изменения давления в камере сгорания ЛХ-600; 6 — одноструйная форсунка; 7 — пьезоэлектрический датчик давления в топливной системе ЛХ-601; 8 — отсежные клапаны; 9 — термодатчик исходной температуры в камере сгорания; 10 — камера сгорания; 11 — манометр статического давления в камере; 12 — охладитель продуктов сгорания; 13 — регистратор температуры ПСТ-02.

внутренним диаметром 150 и размером по образующей 65 мм. В камере перед подачей топлива поддерживались температура воздуха  $T_0 = 500 \div 1100$  К и абсолютное давление  $p_0 = 1,7$  или 2,5 МПа.

Для импульсной подачи топлива в камеру сгорания применялась штатная дизельная форсунка закрытого типа, оснащенная однодырчатым распылителем с диаметром соплового отверстия 0,4 мм. С помощью топливного насоса кулачкового типа давление в системе впрыска сначала нарастало в течение 1,5 мс до 25 МПа и затем спадало за 1,2 мс (рис. 2, а). Причем запорный игольчатый клапан в распылителе срабатывал лишь при достижении давления топлива 15 МПа. Установка работала в режиме единичного впрыска [8], и разовая подача топлива при  $p = 1,7$  МПа составляла 65 мг, а при  $p_0 = 2,5$  МПа снижалась до 56 мг.

В экспериментах фиксировались температура и давление в среде, а пьезоэлектрические датчики позволяли контролировать характеристики работы топливной системы и следить за изменением давления в камере сгорания при воспламенении топливоздушная смеси. Инструментальная погрешность измерения исходных параметров среды не превышала 2%. Однако следует заметить, что независимыми измерениями установлено, что температура воздуха в различных местах камеры может отличаться на величину до 30 К за счет конвекторных токов после включения отсечных клапанов. Поэтому во всех случаях здесь указывается температура  $T_0$ , измеренная термопарным датчиком в центре объема в 30 мм от оси струи.

Синхронная запись эпюр давления в топливной системе  $p_f$  и в камере сгорания  $p_v$  позволяла в каждом опыте определять период задержки воспламенения  $\tau_i$ . Как это принято, ПЗВ регистрировался как интервал времени между началом поступления топлива в объем и моментом подъема в нем давления, вызванного начинающимся тепловыделением (процедура определения ПЗВ ясна из рис. 2). Для отождествления начала впрыска с формой эпюры давления в топливной системе проводилось специальное исследование, и этот момент в ходе эксперимента фиксировался достаточно надежно. Оценка показывает, что точность измерения временных характеристик процесса не хуже 5%. Условиями экспериментов обеспечивалось высокое значение коэффициента избытка воздуха, поэтому предваряющего воспламенение сколь-нибудь заметного спада давления за счет испарения топлива не наблюдалось. В целях повышения надежности получаемых результатов каждый опыт повторялся по крайней мере пятикратно и приведенные ниже зависимости получены путем усреднения данных.

Основное внимание, как указывалось выше, в настоящей работе уделено влиянию нитратных присадок на ПЗВ керосиновоздушной смеси, а характеристики самого процесса горения (полнота сгорания, скорость тепловыделения и др.) здесь не рассматриваются. Одна из причин этого состоит в следующем. Из рис. 2, б, в видно, что промотор, ускоряя воспламенение, практически не влияет на динамику выгорания смеси, определяемую лишь степенью ее подготовленности, которая, в свою очередь, зависит от характера впрыска топлива и условий в среде [8]. Аналогичный результат, свидетельствующий о том, что промотирующее действие присадки в условиях работы дизеля проявляется лишь на самой начальной стадии подачи топлива и выражается в ускорении воспламенения смеси, получен в [11].

На рис. 3 приведены зависимости  $\tau_i(T_0)$ . Здесь же показаны результаты [9, 12] для чистого ке-

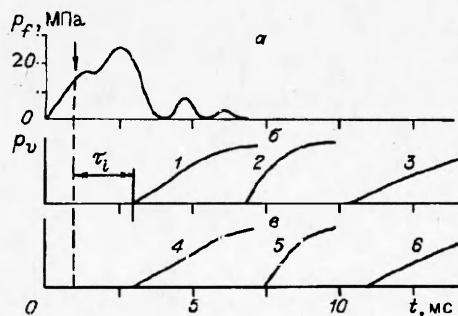


Рис. 2. Эпюры давления. а — в топливной системе (стрелкой указано начало впрыска); б, в — в камере сгорания при  $p_0 = 2,5$  МПа; б — для чистого керосина,  $T_0$ , К: 1 — 925, 2 — 780, 3 — 670; в — с объемным содержанием  $c = 20\%$ ,  $T_0$ , К: 4 — 750, 5 — 650, 6 — 620.

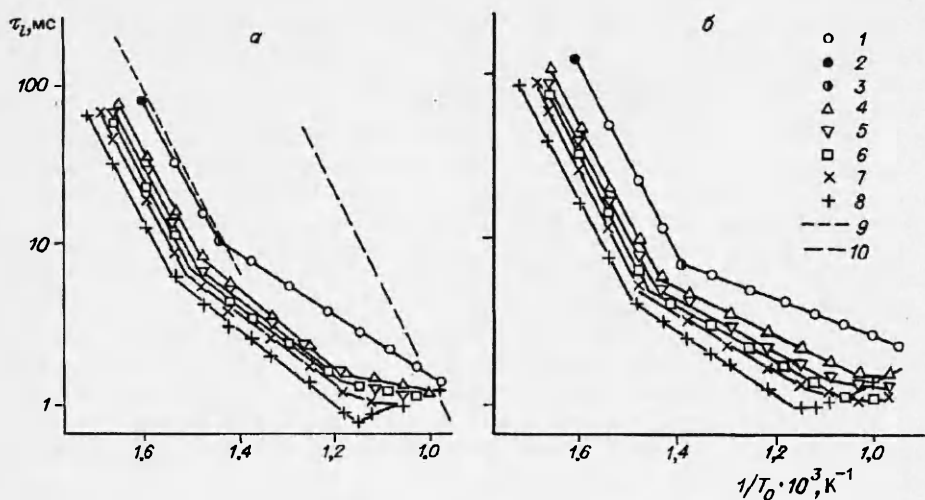


Рис. 3. Зависимость периода задержки воспламенения от исходной температуры в камере сгорания при  $p_0 = 2,5$  (а) и  $1,7$  МПа (б).

1—3 — чистый керосин (2 — предельная температура объемного самовоспламенения  $T_i$ , 3 — переходная температура  $T_j$ ); 4—8 — керосин с с, %: 4 — 2,5, 5 — 5, 6 — 7,5, 7 — 10, 8 — 20; 9 — [12], 10 — [10].

росина, причем в [12] самовоспламенение происходило в аналогичных условиях, а в [9] механизм смесеобразования иной.

Для каждой зависимости на рис. 3 можно выделить два характерных значения  $T_0$ . Ниже критической температуры  $T_i$  воспламенения зафиксировать не удается. Визуальные наблюдения показывают, что при  $T_0$ , несколько меньшей  $T_i$ , топливо все же может загореться на стенке и с большим (порядка секунды) временем индукции, причем оно горит долго и с обильным сажевыделением. А при  $T_0 > T_i$  первоначальная вспышка происходит в объеме, хотя и тоже с большим ПЗВ (70—100 мс). Переход через температурный рубеж  $T_i$  характеризуется появлением заметного всплеска на осциллограмме давления в объеме.

Опыты по определению предельных температур самовоспламенения проводились при многократных прогонах температуры через  $T_i$  в одну и другую сторону, поэтому полученные данные обладают высокой степенью достоверности. Значения  $T_i$  определены с точностью до 5 К. Основным результатом заключается в том, что величина  $T_i$  практически не зависит от  $p_0$ , но снижается с 620 до 575 К при изменении концентрации присадки с от 0 до 20 % (рис. 4, а). Причем все это изменение происходит преимущественно при малом (до 5 %) содержании промотора, а дальнейшее увеличение с практически не влияет на  $T_i$ . Именно в связи с этим результатом здесь и обращается внимание на эту характеристику самовоспламенения смеси. Что же касается полученных ее абсолютных значений, то их следует принимать как частный результат.

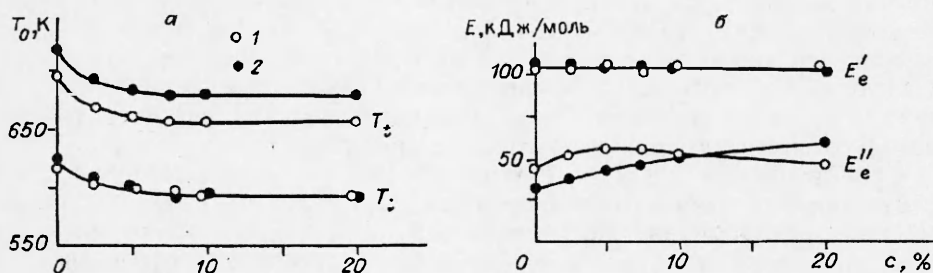


Рис. 4. Зависимость критических температур (а) и эффективной энергии активации (б) от объемного содержания присадки при  $p_0 = 2,5$  (1) и  $1,7$  МПа (2).

Действительно, в работе [12], например, показано, что для чистого керосина предельная температура самовоспламенения в близких условиях составляла 570 К, но и она существенно превышает «табличное» значение 540 К, определяемое классическим капельным методом [13]. Очевидно, что такое несоответствие связано с особенностями макрокинетического процесса смесеобразования, а также с фактически более низкой температурой смеси в очаге воспламенения за счет затрат на испарение топлива. О детальном же механизме воспламенения смеси вблизи предела воспламеняемости однозначных представлений нет, так как в большинстве исследований проблема существования критической температуры  $T_i$  и ее зависимости от условий экспериментов не рассматривается.

В настоящих экспериментах оказалось невозможным установить более или менее четкую зависимость предельных величин ПЗВ от содержания присадки. Можно лишь в общем указать, что наличие промотора снижает период индукции при температурах, близких к  $T_i$ , но ввиду большого разброса значений  $\tau_i$  в этих условиях, составляющего 30 %, представление количественных данных некорректно. В то же время при температурах, превышающих  $T_i$  даже на 10 К, измерение ПЗВ становится существенно более надежным.

Как известно [8, 12], зависимости  $\tau_i(T_0)$  при импульсной подаче топлива имеют излом. Переходная температура  $T_i$ , при которой он наблюдается, — вторая характерная температура процесса воспламенения топливовоздушной смеси. В действительности изменение наклона происходит относительно плавно в диапазоне температур  $\pm 20$  К, поэтому в данном случае значения  $T_i$  получены как точки пересечения прямых, продолжающих прямолинейные низко- и высокотемпературные ветви зависимостей.

Значения  $T_i$  для керосина с присадкой показаны на рис. 4, а. Несмотря на то, что точность определения  $T_i$  здесь ниже, чем при измерении  $T_i$ , и составляет 15 К, все же видно, что переходная температура относительно резко падает при малых содержаниях промотора и слабо меняется при  $c > 5$  %. Одновременно отметим, что  $T_i$  зависит и от  $p_0$ , снижаясь на  $\sim 25$  К при изменении давления от 1,7 до 2,5 МПа.

Рассмотрим теперь характер зависимостей  $\tau_i(T_0)$ . В низкотемпературной области ( $T_i < T_0 < T_i$ ) они представлены набором параллельных линий. Причем наблюдается совпадение данных для керосина без примесей при  $p_0 = 1,7$  и 2,5 МПа с результатами экспериментов [12]. Данные опытов по воспламенению керосина в струе нагретых газов [9], т.е. с иным механизмом смесеобразования, существенно отличаются, но наклон линии практически совпадает с полученным в настоящей работе. В [10, 14] наклон зависимостей  $\tau_i(T_0)$  также близок к описанному выше (эти результаты на приводимых графиках не могут быть размещены, поскольку опыты проводились при больших значениях  $T_0$ ). Все это подчеркивает тот факт, что в низкотемпературной области (теперь очевидно, что это лишь условный термин) при сравнительно высоких ПЗВ процесс воспламенения в основном лимитирует химико-кинетический фактор. В этом случае оказывается возможным определение эффективной энергии активации  $E'_e$ , которая (рис. 4, б) для всех упомянутых серий экспериментов составляет  $105 \pm 10$  кДж/моль. Указание на сравнительно высокие значения ПЗВ в данном случае следует относить к длительности процесса смесеобразования. Таким образом, в отличие от описанных выше значений  $T_i$  и  $T_i$  полученную характеристику керосина можно рассматривать как его физико-химическую константу.

Для диапазона  $T_i < T_0 < T_i$  характерна независимость значений  $E'_0$  от  $c$ . Введение присадки в топливо приводит к снижению ПЗВ, тем большему, чем выше ее содержание. Но так же, как и для  $T_i$  и  $T_i$ , сначала наблюдается резкое падение ПЗВ, а по мере увеличения  $c$  относительная эффективность действия промотора снижается. При всех прочих равных условиях снижение ПЗВ оказывается несколько большим в условиях более высокого давления в

среде. Этот эффект по своей значимости соотносится с результатом, полученным для  $T_c$ . Таким образом, влияние промотирующей присадки и условий в камере сгорания можно представить как плоскопараллельный сдвиг базовой зависимости  $\tau_i(T_0)$ .

Полученные результаты коррелируют с приведенной выше формулой, касающейся связи ПЗВ с параметрами среды и химико-энергетическими характеристиками топлива. И в таком случае влияние промотирующей присадки формально может быть сопоставлено с изменением предэкспоненциального коэффициента  $A$ , что противоречит физическому смыслу его появления в формуле. Это логическое противоречие может быть объяснено следующим образом.

Процесс образования и гибели активных центров, обеспечивающих эффект промотирования, идет с высокой скоростью (время жизни 10—100 мкс [14]). В условиях затянутого на миллисекунды или десятки миллисекунд прогрева и испарения впрыснутого топлива окисление прошедших законченную «тепловую переработку» сначала малых его количеств и ускорение окисления за счет опять же малого количества присадки также растянуты во времени. Смесь воспламеняется лишь тогда, когда в ее массе проходит некоторый накопительный процесс, сводящийся в конечном счете к дополнительному повышению температуры за счет ускоренных промотирующим предпламенных реакций. В этом смысле промотирование в низкотемпературном диапазоне можно охарактеризовать как идущее в окончательном своем проявлении по тепловому механизму. Тем самым объясняется смещение в область более низких температур и критических значений  $T_i$  и  $T_c$  и зависимостей  $\tau_i(T_0)$  при сохранении  $E_c'$ , а также динамики тепловыделения на начальной стадии горения (см. рис. 2). Снижение же эффективности действия присадки при значительном увеличении ее количества в керосине объясняется тем, что процесс промотирования лимитируется скоростью перехода в реакционноспособное состояние основного компонента — топлива.

Таким образом, возвращаясь к выражению, описывающему зависимость ПЗВ от температуры, следует считать, что промотирующий эффект необходимо учитывать введением в формулу некоторой более высокой, чем  $T_0$ , температуры, создающейся в очаге воспламенения за счет саморазогрева смеси, а не изменением коэффициента  $A$ . Однако для нахождения такой эффективной температуры необходимо накопить достаточно большой экспериментальный материал.

Иная картина наблюдается при  $T_0 > T_c$ . Во-первых, для чистого керосина зависимости  $\tau_i(T_0)$  хотя и сохраняют (по крайней мере до 1100 К) прямолинейный характер, но угол их наклона меняется с изменением  $p_0$ . Во-вторых, наличие присадки ведет к изменению параллельного расположения зависимостей на графиках на веерообразный. И, в-третьих, регулярное снижение ПЗВ с температурой при содержании 10—20 % присадки в керосине осуществляется лишь до  $T_0 = 850 \div 900$  К, после чего ПЗВ или стабилизируется, или снова возрастает. Таким образом, удастся наблюдать появление минимальных значений ПЗВ при определенных условиях.

Если по полученным результатам оценить значения эффективной энергии активации в диапазоне температур от  $T_c$  до тех, при которых наблюдается вторичный излом зависимостей, то оказывается, что  $E_c''$  неоднозначно зависит от условий экспериментов (см. рис. 4, б).

Выше указывалось, что эффект зависимости параметра  $E_c''$  от давления в среде при впрыске жидкого топлива при достаточно высоких температурах известен [8, 12]. Это связано с тем, что при относительно малых ПЗВ воспламенение начинается в условиях продолжающегося интенсивного перемешивания топливовоздушной смеси (при низких температурах развитие струи успевает прекратиться и основным фактором, определяющим процесс смесиобразования, становится прогрев и испарение зависшего в пространстве топливовоздушного тумана). Поэтому на зарождение и ход реакции здесь

оказывают влияние параметры среды и динамика подачи топлива, а попытка определения истинного значения  $E_c''$  путем анализа зависимости  $\tau_i(T_0)$  оказывается несостоятельной.

Действительно, в большинстве случаев наблюдается, что величины  $E_c''$  тем ниже, чем меньше  $\rho_0$ , т.е. ниже ее плотность и, следовательно, удельное теплосодержание. С другой стороны, концентрация топливного компонента в развивающейся струе также падает с уменьшением плотности воздушного заряда, что связано с ростом протяженности струи при мало меняющемся угле ее раскрытия. Эти два фактора в своем противодействии, а также турбулизация струи и ведут к тому, что при прочих равных условиях наклон зависимостей  $\tau_i(T_0)$  все же растет с повышением  $\rho_0$ . Отсюда становится ясным, что снижение значений  $\tau_i$  в среде с более высоким давлением, что принято характеризовать возрастанием параметра  $E_c''$ , связано с сохранением фактически более высокой температуры в очаге воспламенения.

В соответствии с изложенными выше обстоятельствами объясняется и роль промотирующей присадки. При малых концентрациях алкилнитрата его влияние на воспламеняемость смеси таково (см. рис. 4, б), что в ней как будто происходит повышение температуры. А рост эффективности действия промотора при возрастании его содержания свыше 5 % прекращается из-за нехватки для предпламенной обработки топлива. Эти выводы поддерживают соображения, развитые ранее при рассмотрении процессов в низкотемпературном диапазоне, и не противоречат концепции о тепловом механизме промотирования [15].

Особое внимание привлекает тенденция ПЗВ к стабилизации или даже возрастанию при больших  $s$  при переходе к высоким температурам среды. Причем в любом случае вторичное возрастание все же не ведет к достижению значений ПЗВ, характерных для чистого керосина. Эффект аномального возрастания ПЗВ с температурой воздуха в бомбе постоянного объема при импульсном впрыске в нее жидкого топлива вообще наблюдался [16] в тех случаях, когда ПЗВ снижался до значений, соответствующих времени нарастания давления в топливной системе. Результат объясняется тем, что в условиях все возрастающей скорости истечения топлив из сопла форсунки (начальная стадия впрыска [17]) головная часть струи непрерывно наполняется свежей относительно холодной смесью. Это препятствует организации в каком-либо участке струи предпламенных процессов.

Аналогичное объяснение можно дать эффекту, наблюдаемому в настоящем исследовании. Как только  $\tau_i$  под воздействием присадки падает до рубежа  $\sim 1,5$  мс (по условиям эксперимента именно таково время нарастания давления в топливной системе), дальнейшее снижение ПЗВ прекращается (см. рис. 3). Искать в данном случае другие причины рассматриваемого явления, связанные с молекулярно-кинетическими процессами, оснований нет. Тем более, что в работах [9, 14], где изучались промотирующие качества алкилнитратов при самовоспламенении керосиновоздушной смеси при существенно более высоких температурах, но при иных механизмах смесиобразования, каких-то аномальных эффектов не обнаружено.

Таким образом, анализ результатов экспериментов, в которых изучался процесс воспламенения керосиновоздушной смеси при импульсном высоконапорном впрыске ее в нагретый воздух, позволяет сделать следующие основные выводы. Введение в керосин промотирующей присадки в виде нитратов жирных спиртов ведет к снижению периода задержки воспламенения в 2—5 раз в зависимости от условий экспериментов. При этом относительная эффективность действия промотора непропорционально падает с увеличением его содержания. Наличие присадки в керосине ведет к снижению критической температуры объемного самовоспламенения топливовоздушной смеси  $T_c$ , а также переходной температуры  $T_p$ , при которой макрокинетические явления начинают активно влиять на зарождение и ход химических превращений непосредственно в зоне реакции. В низкотемпературном диапазоне в отсутствие воздействия интенсивных турбулентных

течений в струе на воспламенение смеси определена эффективная энергия активации для чистого керосина (105 кДж/моль), причем это значение близко к полученному другими исследователями, использовавшими иные способы смесеобразования. Показано, что промотирующее действие присадки сводится не к изменению  $E_a$ , а к повышению температуры смеси в зоне реакции на 20—50 К за счет ускоренного окисления малых порций топлива. При исходных температурах среды, превышающих  $T_c$ , когда воспламенение начинается еще до завершения процесса развития струи, промотирующее влияние присадки оказывается ярче выраженным, но неоднозначно зависит от ее содержания, условий в среде и динамики распыливания топлива. В частности, если под воздействием присадки период задержки воспламенения снижается до предела, соответствующего времени нарастания давления в топливной системе (когда последующие участки струи догоняют предыдущие и внедряются в них), то промотирующий эффект ухудшается вплоть до вторичного возрастания периода задержки воспламенения. Объяснение этих, а также других особенностей процесса воспламенения смеси в низко- и в высокотемпературном диапазоне может быть получено, если исходить из предположения о преимущественном влиянии теплового механизма действия промотора в условиях предварительной неподготовленности смеси к химическим превращениям.

Полученные результаты могут представлять интерес в тех случаях, когда предпринимаются попытки использовать имеющуюся информацию о химических промоторах при решении научно-технических задач в некоторых областях теплоэнергетики.

В заключение автор выражает признательность Б.Е. Гельфанду за внимание к работе и ряд полезных замечаний.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мохов Р.М. К вопросу о влиянии присадок на период задержки воспламенения дизельных топлив // Тр. научно-техн. конф.: Сгорание и смесеобразование в дизелях. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — С. 82.
2. Лернер М.О. Химические регуляторы горения моторных топлив. — М.: Химия, 1979.
3. Еременко Л.Т., Поляков Г.Д., Болдырев И.В. и др. Циклогексилнитрат — присадка к топливу для дизельного двигателя // Двигателестроение. — 1981. — № 3. — С. 23.
4. Слуцкий В.Г. О влиянии азотсодержащих промоторов на низкотемпературную задержку воспламенения метановых смесей // ФГВ. — 1985. — 21, № 2. — С. 11.
5. Заслонко И.С., Смирнов В.Н., Тереза А.М. и др. Кинетика энерговыделения при термическом распаде нитратов в ударных волнах // Там же. — 1988. — 24, № 2. — С. 137.
6. Заманский В.М., Борисов А.А. Механизм и промотирование самовоспламенения перспективных топлив // Итоги науки и техники. Серия кинетика и катализ. — М.: ВИНТИ, 1989. — Т. 19.
7. Семенов В.И. Исследование индикаторного периода задержки воспламенения быстроходного многотопливного дизеля с камерой в поршне // Изв. вузов. Машиностроение. — 1970. — № 1. — С. 81.
8. Баев В.К., Бажайкин А.Н., Болдырев И.В. и др. Задержка воспламенения бензина при впрыске в модель камеры сгорания дизеля // ФГВ. — 1981. — 17, № 2. — С. 28.
9. Mullins В.Р. Studies on the Spontaneous Ignition of Fuels Injected into a Hot Air Stream. VI-Ignition Delay Measurements on Organic Compounds Containing Nitrogen or Halogen // Fuel. — 1953. — 32, N 4. — P. 451.
10. Borisov A.A., Gel'fand B.E., Timofeev E.I. et al. Self-Ignition of Atomized Liquid Fuel in Gaseous Medium // Progress in Astronautics and Aeronautics. — New York, 1982. — V. 88.
11. Al-Rubaite M.A.R., Griffiths J.F., Sheppard C.G.W. Some observation delay period of diesel fuels // SAE Techn. Pap. Ser. — 1991. — N 912333. — P. 1—17.
12. Свиридов Ю.Б., Малявинский Л.В., Вихерт М.М. Топливо и топливоподача автотранспортных дизелей. — Л.: Машиностроение, 1979.
13. Янтовский С.А. Самовоспламенение газов и паров / Под ред. А.С. Соколика. — М.: Изд-во ГИАП, 1966.
14. Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Драгалова Е.В. и др. Самовоспламенение углеводородов в присутствии промотирующих добавок // Хим. физика. — 1983. — 2, № 6. — С. 838.
15. Заслонко И.С., Кочергина Т.И., Мукосеев Ю.К. и др. Термический распад нитратных промоторов воспламенения углеводородов // Там же. — 1983. — № 2, № 8. — С. 1060.
16. Бузуков А.А., Тимошенко Б.П. Особенности тепловыделения при распыливания топлива в высокотемпературном воздушном заряде // Тез. докл. Всесоюз. сем. по рабочим процессам в ДВС с ограниченным отводом тепла. — Новосибирск, 1990. — С. 35.



17. Баев В.К., Бажайкин А.Н., Болдырев И.В. и др. Начальная стадия развития топливного факела, выброшенного из форсунки под большим давлением // ФГВ. — 1979. — 15, № 1. — С. 26.

630090, г. Новосибирск,  
ИТПМ СО РАН

Поступила в редакцию  
19/IX 1993

УДК 536.46

Л.Я. Кашпоров, Ю.Е. Шелудяк, В.М. Мальцев,  
В.В. Ухов, А.Г. Распопин

## ТЕПЛОВОЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ГЕКСОГЕНА

На основании анализа экспериментальных данных о скорости горения гексогена при различных начальных температурах с учетом температурных зависимостей плотности, теплоемкости и кинетики химической реакции в конденсированной фазе показано, что критическая температура, аналогичная температуре воспламенения гексогена в условиях волны горения, соответствует температуре его кипения. Получены функциональные зависимости, воспроизводящие экспериментальные данные о скорости горения гексогена, барическом и температурном коэффициентах массовой скорости горения, а также производных от барического коэффициента по температуре и от температурного коэффициента по давлению в области 0,098—4,9 МПа и начальных температур 293—453 К.

Впервые тепловой анализ процесса горения вторичных ВВ с определением критической температуры  $T_{кр}$  их воспламенения в условиях волны горения был сделан [1] с помощью вытекающей из представлений [2] линейной зависимости обратной величины скорости горения  $u$  от начальной температуры  $T_n$

$$\frac{1}{u} = \frac{\bar{\rho} \bar{c}_p}{q} (T_{кр} - T_n) = A - BT_n, \quad (1)$$

где  $\bar{c}_p$  — средняя теплоемкость ВВ в области температур  $T_n - T_{кр}$ ;  $\rho$  — плотность;  $q$  — тепловой поток, поступающий из зоны химических реакций в прогретый слой ВВ;  $A$  и  $B$  — константы аппроксимационных уравнений.

Экстраполяция линейной зависимости (1) к  $u^{-1} = 0$  дает значение  $T_{кр} = A/B$ , а угловой коэффициент этой зависимости определяет величину теплового потока  $q = (\rho \bar{c}_p)/B$ .

Уравнение (1) соответствует экспериментальным данным для различных взрывчатых веществ [3—5]. Однако качество описания экспериментальных зависимостей  $u(T_n)$  конденсированных систем заметно улучшается при учете температурных зависимостей плотности и теплоемкости [6—13]. В этом случае (1) принимает вид

$$\frac{1}{u(T_n) \cdot \rho(T_n)} = \frac{1}{q} [h(T_{кр}) - h(T_n)] = a_0 - a_1 h(T_n), \quad (2)$$

где  $h(T) = \int_{T_0}^T c_p(T) dT + \Delta h_{фп}$ ;  $T_0 = 293,15$  К — начало отсчета энтальпии;  $h(T_0) = 0$ ;  $\Delta h_{фп}$  — теплота фазового перехода (полиморфного превращения, плавления, испарения), учитываемая при соответствующих температурах фазовых переходов  $T_{фп}$ .

Фактически выражение (2), как и (1), — следствие уравнения теплового баланса на условной границе зоны химических реакций и прогретого слоя и отличается более точным учетом затрат тепла на нагрев горючей системы от  $T_n$  до  $T_{кр}$ . К тому же использование при тепловом анализе в качестве основной переменной энтальпии реакционноспособных систем позволяет вместо искусственного введения критической температуры [2] доказать факт

© Л.Я. Кашпоров, Ю.Е. Шелудяк, В.М. Мальцев и др., 1994.