

Увеличение скорости прокачки ведет к смещению места воспламенения внутрь слоя. Можно (условно) считать за режим зажигания ситуацию, когда вспышка происходит ближе к горячей (левой) поверхности, чем к холодной (правой), а в противном случае говорить о режиме собственно воспламенения. Тогда при малых Re вся кривая $\zeta_f(\delta Fk)$ с ее тремя характерными участками будет лежать в области зажигания. При достаточно больших Re (например, $Re = 4$) по мере удаления от критических условий ($\delta Fk = 0$) реализуются режимы воспламенения, переходный и зажигания. Наконец, при сильном продуве слоя, когда в ходе индукционного периода воспламенения конвективным потоком тепла охватывается весь слой, реализуется режим воспламенения с точкой воспламенения, снесенной к правой (холодной) границе.

Таким образом, изучен характер критических условий воспламенения продуваемого плоского слоя. В частности, установлен асимптотический характер их зависимости при большой скорости прокачки теплоносителя. Обнаружена немонотонная зависимость времени воспламенения от скорости прокачки и описаны возможные режимы воспламенения и их характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еремин Е.А., Колесников А.К. К стационарной теории теплового взрыва // ФГВ. — 1978. — 14, 5.
2. Колесников А.К. Тепловой взрыв в слое с границами разной температуры при поперечном движении реагента // Там же. — 1984. — 20, 3.
3. Снегирев А.Ю., Талалов В.А. Зажигание конденсированных пористых систем фильтрующимся газом // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Материалы IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву. — Черногловка, 1989.
4. Сеплярский Б.С. Воспламенение конденсированных систем при фильтрации газа // ФГВ. — 1991. — 27, 1.
5. Дик И.Г., Зурер А.Б. Расчет критических условий теплового взрыва в неоднородной среде методом интегральных соотношений // ИФЖ. — 1980. — 38, 1.
6. Франк-Каменецкий Д.А. // Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.

634050, г. Томск,
Государственный университет,
физико-технический факультет

Поступила в редакцию 10/XI 1992,
после доработки — 4/VIII 1993

УДК 541.126

В.Я. Басевич, В.И. Веденеев, В.С. Арутюнов

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАДЕРЖЕК САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ В ДВИГАТЕЛЕ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Предлагается приближенная методика моделирования задержек самовоспламенения в двигателях внутреннего сгорания. Процедура предусматривает определение времени химической реакции для процесса самовоспламенения при постоянном объеме (или давлении), эквивалентном реальному времени в двигателе в условиях движения поршня. На примере метановоздушных смесей проведено сравнение опытной и расчетной задержки самовоспламенения, вычисленной с использованием детального кинетического механизма.

Для получения возможности рассчитывать для двигателей внутреннего сгорания (ДВС) диаграмму давления, термический к.п.д. и состав продуктов выхлопа, а также планировать эксперимент, сокращая время и стоимость доводки вновь проектируемых двигателей, необходимо иметь возможность модельного описания физико-химических процессов горения в ДВС.

В принципе предпочтительно строгое неэмпирическое описание горения, основанное на физико-химических представлениях о процессах в цилиндре

© В.Я. Басевич, В.И. Веденеев, В.С. Арутюнов, 1994.

двигателя (в том числе с описанием химических процессов) и на детальном кинетическом механизме. Однако, если бы даже не было некоторых неясностей в формулировках всех необходимых для этой цели уравнений, серьезным барьером для такого моделирования пока остается недостаток возможностей вычислительной техники. Тем не менее необходимо уже сейчас развивать и по возможности использовать строгие подходы для моделирования отдельных элементов реального процесса горения в ДВС. В этом плане могут быть рассмотрены самовоспламенение гомогенной смеси при сжатии ее поршнем и самовоспламенение последней части рабочего заряда при сжатии ее расширяющимися продуктами сгорания с одновременным движением поршня.

Методика моделирования

Самовоспламенение при постоянном объеме ($V = \text{const}$) описывается системой уравнений [1], представляющей материальный и тепловой балансы химической реакции:

$$\frac{dn_j}{dt} = \sum_i W_{ij}, \quad (1)$$

$$\rho C_v \frac{dT}{dt} = \sum_{ij} h_{ij} W_{ij} + \frac{\kappa S}{V} (T - T_w), \quad (2)$$

где n_j — концентрация частиц j ; t — время; T — температура; ρ — плотность; C_v — теплоемкость при постоянном объеме; W_{ij} и h_{ij} — скорость и теплота реакции i -го элементарного акта с участием j -го компонента; κ — коэффициент теплоотдачи к стенке; S и V — поверхность и объем камеры сгорания; T_w — температура стенки. Первый член справа в (2) соответствует тепловыделению реакции, второй — теплообмену со стенкой. Плотность вычисляется по уравнению состояния газа.

Начальные условия:

$$n_j = n_{j0}, \quad T = T_0 \quad \text{при } t = 0. \quad (3)$$

Аналогичные уравнения, несколько отличающиеся от приведенных, могут быть записаны и для процесса при $p = \text{const}$.

Самовоспламенение в ДВС обычно начинается при относительно невысоких температурах ($T_0 < 1000$ К), но при высоких давлениях. Таким условиям соответствует высокая плотность газовой среды, при которой скорость активации реагирующих молекул увеличивается. Здесь реакции распада трех- и четырехатомных частиц делаются строго мономолекулярными. В таких реакциях энергия активации обычно не ниже энергии диссоциации молекулы, а предэкспоненциальный множитель может иметь большую величину за счет участия в реакции не только поступательной энергии, но и энергии, локализованной на внутренних степенях свободы [2]. Соответствующим образом ведут себя и обратные процессы: при высоких давлениях они следуют второму порядку. Аппроксимация константы скорости реакции в переходной области давлений имеет вид [3]

$$k = \frac{k_0 k_\infty}{k_0 + k_\infty} F = \frac{1}{1 + M/M_c} F.$$

Здесь k_0 — бимолекулярная константа скорости в области низких давлений; k_∞ — мономолекулярная константа скорости в области высоких давлений; $M_c = (k_\infty/k_0)M$ — параметр; величина F вычисляется по формуле

$$\lg F = \frac{\lg F_c}{1 + (\lg M/M_c)^2},$$

где F_c — новый параметр.

Таким образом, для заданных k_0 , k_∞ и F_c , относящихся к конкретному элементарному акту и составу реагентов, можно вычислить k . В справочниках пока еще не всегда приводят все эти параметры, а часто ограничиваются значениями k для реакции с M и без M .

Процессы активации и дезактивации частиц могут иметь значение не только в моно- и тримолекулярных, но и в биомолекулярных обменных реакциях. Однако их роль здесь, как оказалось, ограничена [4], хотя и может проявиться в зависимости константы скорости от давления и состава продуктов. В условиях заведомо большой плотности, как это обычно имеет место в ДВС, константы скорости реакций распада и рекомбинации трех- и четырехатомных частиц следует брать соответствующими области высоких давлений и не усложнять расчеты учетом переходной области давлений.

Для водорода и метана возможно достаточно обоснованное моделирование самовоспламенения гомогенных смесей с воздухом от сжатия поршнем или расширяющимися продуктами реакции в конечной стадии процесса горения. В этом случае турбулентность до момента завершения периода задержки воспламенения не может влиять на химический процесс в связи с однородностью среды, хотя и может отразиться на скорости теплообмена со стенками.

Ниже будут использованы уравнения (1) — (3), хотя процессы сжатия в них не учитываются. Дело в том, что на данном этапе желательно иметь классические решения для сопоставления с лабораторными экспериментами. Непринципиальные изменения в системах уравнений и программах для их решения достаточно просто позволяют учесть сжатия, однако это должно быть увязано с вполне конкретными конструктивными особенностями ДВС.

Как показывают экспериментальные исследования, после окончания задержки воспламенения и появления очага (или 2—3 очагов пламени) от них распространяется пламя, охватывающее весь рабочий заряд, и могут появиться ударные волны. Такие процессы в указанных выше системах уравнений никак не учитываются, и их не следует применять в таком виде для моделирования явлений, следующих за процессом самовоспламенения.

Необходимо отметить, что точность кинетических расчетов сравнительно невысока и соответствует коэффициенту 2—5. Это является следствием недостаточного знания констант скорости и всех каналов реакции. Для одного конкретного расчета или группы расчетов, варьируя параметры кинетической схемы, можно получить лучшую сходимость, однако это никак не гарантирует повышенной точности расчетов для существенно отличающихся условий.

Как соотносить получаемые параметры самовоспламенения (T , p и τ) к конкретным условиям в ДВС? Максимальные температуры и давления в ДВС достигаются в верхней мертвой точке (ВМТ). Обозначим температуру конца сжатия T_c . В положении поршня перед ВМТ температура ниже и соответственно скорость реакции меньше. В теории горения обычно принято считать, что вкладом реакции при температурах, меньших максимальной на величину

$$\Delta T = RT^2/E, \quad (4)$$

где E — эффективная энергия активации брутто-реакции, т.е. при температурах $T < T_c - \Delta T$, можно пренебречь (скорость реакции в начале этого отрезка температуры ниже скорости реакции при максимальной температуре в e раз). Значение E может быть получено из расчетных данных по задержкам воспламенения (обычно $E \approx 30 \div 50$ ккал/моль) и ΔT оказывается равной нескольким десяткам градусов.

Скорость реакции также будет снижаться вследствие уменьшения p по сравнению с давлением в ВМТ. Однако влияние давления на скорость реакции значительно меньше, чем температуры, и в данной оценке не учитывается. Все это, разумеется, достаточно грубые приближения. Однако если иметь в виду неточности кинетических оценок, а также расчетов (и измерений) физических параметров, особенно температуры в двигателях, то такие приближения представляются оправданными.

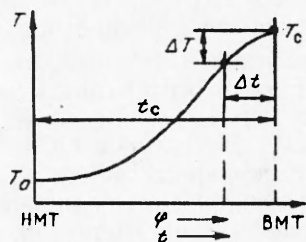


Рис. 1.

Задаваясь необходимыми параметрами двигателя — числом оборотов n , степенью сжатия ϵ , равной отношению общего объема цилиндра V_z к объему камеры сгорания V_c , температурой начала хода сжатия T_0 , показателем политропы сжатия m , отношением длины шатуна к радиусу кривошипного механизма L/r , можно по известным формулам построить ход температуры по углу поворота коленчатого вала φ и определить время Δt , соответствующее подъему температуры от $T = T_c - \Delta T$ до T_c (рис. 1).

Исходными в вычислении Δt являются следующие уравнения термодинамики и теории ДВС:

$$T_c = T_0 \epsilon^{m-1}, T_\varphi = T_0 \epsilon_\varphi^{m-1},$$

где температура по ходу сжатия T_φ определяется величиной φ , а ϵ_φ — текущая степень сжатия. Косинус угла поворота коленчатого вала, соответствующий условному началу реакции (полагаем для простоты, что $L/R = \infty$):

$$\cos \varphi = (R - \Delta S) / R = [(V_h / 2) - \Delta V] / (V_h / 2),$$

где ΔS и ΔV — соответственно ход поршня и описываемый им объем от точки условного начала реакции до ВМТ; V_h — рабочий объем цилиндра ($V_h = V_z - V_c$; $\Delta V = V_\varphi - V_c$).

Простые выкладки позволяют, исходя из этих зависимостей, получить время от условного начала реакции до ВМТ

$$\Delta t = (30 / n\pi) \arccos \{ [1 + (1/\epsilon) - 2 / (\epsilon^{m-1} - \Delta T / T_0)^{1/(m-1)}] / [1 - (1/\epsilon)] \}. \quad (5)$$

Общее время, предоставленное для развития реакции Δt_2 , будет равно удвоенному значению Δt (реакция может протекать до и после ВМТ). Чтобы самовоспламенение произошло в ВМТ (в пределах оговоренных выше приближений), величина Δt , обратно пропорциональная числу оборотов двигателя, должна быть не меньше задержки воспламенения.

Расчет

Для проверки сделали выборочный расчет, иллюстрирующий методику моделирования. Он проведен для некоторых конкретных условий работы двигателя, при которых в [5] определялась величина задержки самовоспламенения для метановоздушной смеси, содержащей 4,67 % метана: $n =$

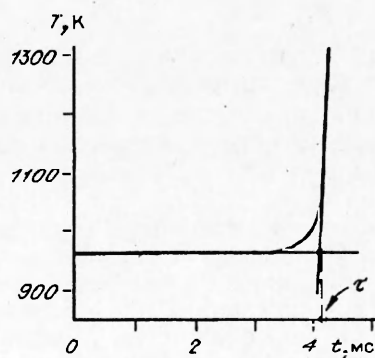


Рис. 2.

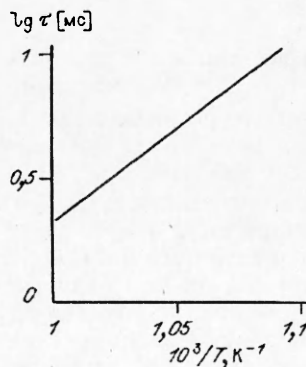


Рис. 3.

Реакция	H, ккал моль	Для прямой реакции			Для обратной реакции		
		A, моль, л, с	n	E, ккал моль	A, моль, л, с	n	E, ккал моль
1	2	3	4	5	6	7	8
1. OH + H ₂ = H + H ₂ O	15	2,2 + 05	1,5	3,5	1,0 + 06	1,5	18,6
2. OH + O = H + O ₂	16	2,8 + 12	-0,8	-0,1	1,9 + 11	0	16,4
3. OH + H = O + H ₂	2	6,9 + 09	0	7,0	1,5 + 10	0	8,9
4. OH + OH = O + H ₂ O	17	6,0 + 05	1,3	0	6,3 + 06	1,3	17,0
5. H + H + M = H ₂ + M	103	2,0 + 10	-0,3	0	1,0 + 17	-1,3	104,8
6. O + O + M = O ₂ + M	118	3,6 + 09	-0,6	0	1,6 + 17	-1,6	120,0
7. OH + H = H ₂ O	118	6,8 + 10	0,1	0	1,6 + 15	-0,9	120,0
8. O + H + M = OH + M	101	4,7 + 09	0	0	1,1 + 13	0	104,0
9. H + HO ₂ = H ₂ + O ₂	56	6,0 + 09	0	0	1,1 + 09	0	56,0
10. H + O ₂ = HO ₂	47	1,2 + 09	0,6	0	1,6 + 12	-0,4	48,8
11. H + HO ₂ = OH + OH	37	2,0 + 10	0	0	1,6 + 09	0	37,6
12. O + HO ₂ = O ₂ + OH	54	6,0 + 10	0	0	9,4 + 10	0	54,0
13. OH + HO ₂ = O ₂ + H ₂ O	71	6,0 + 09	0	0	1,0 + 11	0	71,2
14. H + HO ₂ = H ₂ O + O	54	6,0 + 08	0	0	5,3 + 08	0	54,4
15. OH + H ₂ O ₂ = HO ₂ + H ₂ O	31	1,8 + 09	0	0,3	1,9 + 09	0	31,2
16. H + H ₂ O ₂ = H ₂ O + OH	66	7,1 + 09	0	4,2	6,4 + 08	0	72,6
17. OH + OH = H ₂ O ₂	50	3,4 + 07	1,0	0	1,0 + 16	0	50,0
18. O + H ₂ O ₂ = O ₂ + H ₂ O	85	2,8 + 10	0	6,4	4,8 + 10	0	91,4
19. H + H ₂ O ₂ = H ₂ + HO ₂	16	7,0 + 09	0	4,2	1,6 + 09	0	20,0
20. HO ₂ + HO ₂ = H ₂ O ₂ + O ₂	40	2,4 + 10	0	1,5	3,7 + 11	0	41,8
21. O + H ₂ O ₂ = HO ₂ + OH	14	2,8 + 10	0	6,4	2,9 + 09	0	20,4
22. CO + OH = CO ₂ + H	26	1,2 + 04	1,4	-0,4	4,6 + 06	1,4	24,2
23. CO + HO ₂ = CO ₂ + OH	62	1,3 + 11	0	23,0	4,3 + 12	0	85,0
24. CO + O = CO ₂	127	1,0 + 04	1,0	2,5	9,0 + 12	0	130,0
25. CO + O ₂ = CO ₂ + O	9	2,5 + 09	0	48,0	5,1 + 10	0	56,0
26. H ₂ CO + OH = HCO + H ₂ O	45	7,5 + 09	0	0,2	2,2 + 09	0	45,0
27. H ₂ CO + H = HCO + H ₂	30	6,0 + 10	0	1,5	3,7 + 09	0	31,0
28. H ₂ CO + O = HCO + OH	28	1,8 + 10	0	3,1	5,0 + 08	0	31,0
29. HO ₂ + HCO = H ₂ CO + O ₂	26	3,5 + 08	0	12,5	2,0 + 10	0	38,9
30. H + CO = HCO	30	1,2 + 05	0	-17,0	1,6 + 08	0	14,7
31. H ₂ CO + HO ₂ = H ₂ O ₂ + HCO	14	6,0 + 08	0	8,0	1,6 + 08	0	22,0
32. HCO + O ₂ = HO ₂ + CO	17	6,0 + 10	0	7,2	5,5 + 10	0	24,4
33. O + HCO = H + CO ₂	96	1,2 + 09	0	0	6,8 + 11	0	96,0
34. HCO + H = H ₂ CO	73	7,1 + 05	1,6	15,0	5,9 + 13	0	90,0
35. OH + HCO = CO + H ₂ O	88	6,0 + 10	0	0	8,9 + 11	0	88,0
36. H + HCO = H ₂ + CO	73	6,0 + 10	0	0	1,9 + 11	0	78,0
37. O + HCO = OH + CO	71	6,0 + 08	0	0	8,5 + 08	0	71,6
38. OH + CH ₄ = CH ₃ + H ₂ O	17	1,6 + 04	1,8	2,8	1,8 + 03	1,8	18,9
39. H + CH ₄ = CH ₃ + H ₂	2	7,6 + 10	0	12,0	1,9 + 09	0	13,0
40. O + CH ₄ = OH + CH ₃	0	6,9 + 05	1,6	8,5	7,6 + 03	1,6	7,8
41. HO ₂ + CH ₃ = O ₂ + CH ₄	54	4,3 + 08	0	-0,4	6,0 + 10	0	55,0
42. H + CH ₃ = CH ₄	101	8,4 + 07	0	0	1,8 + 16	0	105,0

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
43. $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_4$	14	6,5 + 07	0	4,3	6,0 + 08	0	19,0
44. $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{CO} = \text{HCO} + \text{CH}_4$	28	6,0 + 10	0	4,5	1,5 + 11	0	33,2
45. $\text{HCO} + \text{CH}_3 = \text{CO} + \text{CH}_4$	71	6,0 + 10	0	0	7,8 + 12	0	72,2
46. $\text{O} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3 + \text{O}_2$	28	1,7 + 11	0	2,9	2,3 + 10	0	30,8
47. $\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	34	6,0 + 09	0	2,8	2,2 + 10	0	37,2
48. $\text{O} + \text{CH}_2 = \text{H} + \text{HCO}$	106	6,0 + 09	0	0	4,5 + 10	0	106,0
49. $\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{CO}$	63	6,0 + 09	0	2,5	3,5 + 11	0	65,4
50. $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{H} + \text{CO}$	59	6,0 + 09	0	3,5	1,5 + 03	1,0	61,2
51. $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{H} + \text{H} + \text{CO}_2$	84	1,8 + 08	0	0	1,8 + 04	1,0	82,0
52. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{H}_2\text{CO}$	51	4,0 + 09	0	18,0	3,8 + 09	0	69,0
53. $\text{O} + \text{CH}_3 = \text{H} + \text{H}_2\text{CO}$	68	7,2 + 10	0	0	1,5 + 12	0	68,2
54. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2$	22	6,3 + 08	0	0	4,8 + 15	-1,0	30,6
55. $\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{O}_2\dot{\text{H}}$	43	6,0 + 10	0	0	1,0 + 15	0	43,0
56. $\text{CH}_3\text{O}_2 = \text{OH} + \text{H}_2\text{CO}$	29	4,0 + 15	0	47,0	6,8 + 09	0	76,0
57. $\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}$	122	1,2 + 09	0	0	1,2 + 09	0	122,0
58. $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4$	7	6,0 + 08	0	13,0	6,0 + 08	0	20,0
59. $\text{OH} + \text{CH}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}$	18	6,0 + 09	0	7,0	1,4 + 10	0	25,0
60. $\text{H} + \text{CH}_2 = \text{H}_2 + \text{CH}$	3	6,0 + 09	0	11,0	3,1 + 09	0	13,5
61. $\text{O} + \text{CH}_2 = \text{OH} + \text{CH}$	1	6,0 + 09	0	11,0	1,4 + 09	0	12,0
62. $\text{OH} + \text{CH} = \text{H}_2 + \text{CO}$	177	6,0 + 09	0	0	6,2 + 11	0	179,0
63. $\text{O} + \text{CH} = \text{H} + \text{CO}$	175	6,0 + 09	0	0	2,8 + 11	0	177,0
64. $\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{OH}$	92	1,7 + 09	0	0	9,4 + 15	0	90,0
65. $\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	54	2,6 + 08	0	0	6,0 + 09	0	52,0
66. $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	0	1,6 + 08	0	8,9	4,5 + 07	0	11,2
67. $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	17	6,0 + 09	0	7,2	4,7 + 09	0	23,0
68. $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	2	1,3 + 10	0	5,3	2,2 + 09	0	6,1
69. $\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	0	4,3 + 09	0	2,0	3,2 + 08	0	1,0
70. $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{CO}$	25	6,6 + 07	0	2,6	2,8 + 08	0	30,0
71. $\text{H} + \text{H}_2\text{CO} = \text{CH}_3\text{O}$	22	2,8 + 07	1,0	2,4	3,0 + 14	0	26,0
72. $\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}$	96	6,0 + 09	0	0	8,3 + 09	0	96,0
73. $\text{H} + \text{CH}_3\text{O} = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{CO}$	81	6,0 + 10	0	0	1,8 + 10	0	81,0
74. $\text{O} + \text{CH}_3\text{O} = \text{OH} + \text{H}_2\text{CO}$	79	6,0 + 09	0	0	7,9 + 08	0	79,4
75. $\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{HCO} + \text{HCO}$	64	1,9 + 11	0	33,0	2,7 + 09	0	98,8
76. $\text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M}$	125	6,8 + 05	1,0	-13,0	4,2 + 13	0	107,0
77. $\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	22	3,5 + 08	0	-0,6	6,0 + 09	0	20,0
78. $\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HCO}$	159	6,0 + 09	0	0	5,4 + 09	0	159,0
79. $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_3 + \text{CO}$	56	7,8 + 09	0	4,6	5,9 + 09	0	62,0
80. $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_2 + \text{CO}$	46	2,2 + 01	2,8	5,0	5,8 + 00	2,8	80,0
81. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_3$	40	5,5 + 09	0,0	2,4	2,6 + 16	-1,0	46,4
82. $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{M}$	41	2,3 + 04	1,0	12,5	1,5 + 12	0	55,4
83. $\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}$	15	6,0 + 10	0	35,0	4,2 + 09	0	50,0
84. $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3$	15	6,0 + 09	0	0,9	1,4 + 09	0	17,4
85. $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	1	5,8 + 08	0	12,8	6,0 + 09	0	12,0
86. $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{HCO} + \text{CH}_3$	43	6,0 + 09	0	0,7	5,0 + 07	0	46,0
87. $\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	7	6,0 + 09	0	10,0	1,8 + 09	0	15,0

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
88. $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{HCO} + \text{CH}_3$	46	6,0 + 09	0	0	1,5 + 09	0	46,0
89. $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$	78	6,0 + 09	0	0	2,3 + 10	0	76,0
90. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	63	6,0 + 09	0	0	6,3 + 09	0	62,0
91. $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{CH}_3 + \text{CO}$	117	6,0 + 09	0	0	2,1 + 09	0	116,0
92. $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$	61	6,0 + 09	0	0	2,8 + 09	0	60,0
93. $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	3	6,0 + 08	0	11,0	2,0 + 08	0	14,0
94. $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	55	2,0 + 13	0	38,2	3,0 + 15	0	91,0
95. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	48	1,8 + 06	1	-10,0	6,0 + 10	0	41,6
96. $\text{H}_2\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_4$	31	6,0 + 10	0	0	6,0 + 10	0	31,0
97. $\text{HCO} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{CHO}$	68	5,8 + 06	1,0	9,0	1,2 + 16	0	81,4
98. $\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CO} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$	48	1,6 + 07	0	-17,2	3,0 + 08	0	30,0
99. $\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}$	23	3,3 + 09	0	1,6	2,9 + 09	0	25,4
100. $\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$	8	1,4 + 10	0	3,3	1,2 + 09	0	10,3
101. $\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} = \text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}$	6	7,2 + 09	0	2,0	6,0 + 08	0	9,0
102. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO} =$ $= \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$	8	4,9 + 08	0	-0,8	6,0 + 08	0	6,0
103. $\text{CH}_3 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{CO}$	3	2,2 + 05	1,0	9,0	3,2 + 13	0	17,2
104. $\text{H} + \text{CH}_3\text{CO} = \text{HCO} + \text{CH}_3$	27	6,0 + 09	0	4,8	6,6 + 07	0	28,0
105. $\text{O} + \text{CH}_3\text{CO} = \text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$	87	6,0 + 09	0	0	1,6 + 10	0	84,0
106. $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	51	3,2 + 08	0	-1,2	6,0 + 09	0	50,0
107. $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$	83	8,4 + 09	0	0	1,3 + 16	0	87,0
108. $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$	20	1,8 + 11	0	4,0	1,6 + 11	0	24,0
109. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	5	7,4 + 10	0	9,6	1,4 + 10	0	14,2
110. $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5$	3	4,6 + 09	0	4,0	3,8 + 08	0	7,0
111. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	11	4,9 + 08	0	8,0	6,0 + 08	0	19,0
112. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_5$	33	8,8 + 10	-0,5	1,4	1,1 + 14	-0,6	38,3
113. $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	14	6,0 + 08	0	8,0	4,5 + 07	0	18,0
114. $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$	55	6,0 + 08	0	10,0	1,7 + 08	0	62,0
115. $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}$	4	3,0 + 10	0	0	8,0 + 09	0	1,4
116. $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	85	6,0 + 09	0	0	7,2 + 09	0	80,0
117. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	15	4,8 + 10	0	1,1	8,2 + 07	0	12,8
118. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{CH}_2 + \text{CH}_4$	5	6,0 + 09	0	6,0	7,1 + 07	0	9,6
119. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_6$	98	3,6 + 10	0	0	1,0 + 15	0	98,0
120. $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	70	6,0 + 09	0	0	1,6 + 09	0	66,0
121. $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{CO}$	83	6,0 + 09	0	0	2,1 + 08	0	80,0
122. $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$	68	6,0 + 09	0	0	6,9 + 08	0	64,0
123. $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H} = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$	22	3,5 + 08	0	-0,6	6,0 + 09	0	20,0
124. $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	47	6,0 + 08	0	0	6,0 + 09	0	47,0
125. $\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	40	1,5 + 07	0	0	1,0 + 15	0	50,0
126. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	40	8,0 + 09	0	0	5,5 + 10	0	50,8
127. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$	47	5,0 + 07	0	-2,6	6,8 + 08	0	43,0
128. $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	26	2,0 + 08	0	0	2,0 + 09	0	28,0

= 1000 об/мин, $\epsilon = 14,7$, $T_0 = 560$ К, $T_c = 950$ К ($m = 1,23$), $p_c = 33$ ата; самовоспламенение происходит приблизительно в ВМТ.

С помощью детального кинетического механизма, практически совпадающего с приведенным в [6] (см. таблицу, ссылки по константам скоростей приведены в [6]), в котором по возможности учтены зависимости констант мономолекулярных и обратных им реакций от давления, по уравнениям (1) и (2) с начальными условиями (3) рассчитаны задержки самовоспламенения τ . На рис. 2 представлен для примера временной ход температуры и отмечена задержка τ , а на рис. 3 — ее зависимость от температуры. По этой зависимости известным способом определена энергия активации процесса самовоспламенения ($E \approx 35$ ккал/моль). С ее помощью найдена по (4) величина $\Delta T = 52$ К и далее по (5) — $\Delta t = 2,77$ мс. В данном случае, поскольку самовоспламенение происходит в ВМТ, фактически оказывается, что экспериментальное значение задержки самовоспламенения $\tau_{\text{exp}} \approx \Delta t = 2,77$ мс (отметим, кстати, что эта величина составляет всего 10 % от полного времени сжатия). Согласно рис. 2 и 3, расчетное значение задержки $\tau \approx 4,15$ мс при $T = 960$ К.

Таким образом, можно констатировать удовлетворительное соответствие между расчетным и экспериментальными значениями задержек самовоспламенения. Более точные расчеты могут быть сделаны при учете вклада от движения поршня и соответствующего изменения температуры и давления. К сожалению, в литературе весьма мало данных, по которым можно было бы определить опытные значения задержек самовоспламенения метана в ДВС (с указанием соответствующих значений давления и температуры), чтобы сделать их сопоставление с расчетом. Приходится делать оценку Δt и τ самим, пользуясь общепринятым допущением о ΔT , которое справедливо не только применительно к тепловому самовоспламенению, но и к цепочно-тепловому. В оценку из кинетической схемы входит только эффективная энергия активации E , которую можно назначить и по известным литературным данным без всякого механизма реакции. Эта величина имеет относительно малый разброс значений и слабо влияет на результат (если иметь в виду точность кинетических расчетов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Г. и др. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
2. Робинсон П.Д., Холбрук К.А. Мономолекулярные реакции. — М.: Мир, 1972.
3. Troe J. // 22th Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh, Comb. Inst. — 1988. — P. 843.
4. Teitelbaum H. // J. Phys. Chem. — 1990. — 94. — P. 3328.
5. Gaydon A.G., Moore N.P.W., Simonson J.R. // Proc. Roy. Soc. — 1955. — A230. — P. 1.
6. Basevich V.Ya. Chemical kinetics in the combustion processes // Handbook of heat and mass transfer (ed. N. Chermisinoff). — Houston (Gulf.). — 1990. — V. 4. — P. 769.

117334, г. Москва,
Институт химической физики РАН

Поступила в редакцию 2/XI 1993,
после доработки — 6/VIII 1993.

УДК 541.126

М.И. Шиляев, В.Э. Борзых, А.Р. Дорохов

К ВОПРОСУ О ЛАЗЕРНОМ ЗАЖИГАНИИ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ НИКЕЛЬ — АЛЮМИНИЙ

С использованием лазерного инициирования реакционноспособной смеси разработан метод определения термокинетических констант реакции СВС и теплофизических свойств исходной смеси и продуктов реакции. Представлена методика экспериментального исследования процесса зажигания реагирующей смеси.

© М.И. Шиляев, В.Э. Борзых, А.Р. Дорохов, 1994.