

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.126

МОДЕЛИРОВАНИЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ
И ГОРЕНИЯ КАПЕЛЬ *n*-ГЕПТАНА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЕТАЛЬНОГО КИНЕТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА

© 2010 г. В. Я. Басевич*, А. А. Беляев, С. Н. Медведев,
В. С. Посвянский, Ф. С. Фролов, С. М. Фролов

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

*E-mail: basevich@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 09.06.2010

Проведены расчеты самовоспламенения и горения капель *n*-гептана с использованием детального кинетического механизма. Математическая модель основана на первых принципах и не содержит подгоночных параметров. Рассчитаны константы скорости горения капель в широком диапазоне изменения давления, температуры, коэффициента избытка горючего в капельной газозвесе и диаметра капель. Проведено сравнение расчетных и измеренных задержек самовоспламенения капель. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с опытными данными. Приведены оценки детонационной способности капельных газозвесей с частичным предварительным испарением горючего.

Ключевые слова: горение *n*-гептана, самовоспламенение капель, модель математическая, способность детонационная.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что *n*-гептану как представителю гомологического ряда нормальных алканов присуще многостадийное низкотемпературное самовоспламенение, связанное с существованием конкурирующих механизмов разветвления цепи. Многостадийное самовоспламенение гомогенных смесей *n*-гептана с воздухом реализуется в виде последовательности “холодного”, “голубого” и “горячего” пламени [1]. Ускорение реакции в холодном пламени является следствием разветвления при распаде алкилгидроперекиси (здесь — гидроперекиси гептила $C_7H_{15}O_2H$) с образованием гидроксила и оксирадикала. Голубое пламя возникает вследствие разветвления, вызванного распадом перекиси водорода H_2O_2 . Горячий взрыв — следствие цепной разветвленной реакции атомарного водорода с молекулярным кислородом. Одно из ярких следствий многостадийности самовоспламенения — существование области с отрицательным температурным коэффициентом (ОТК) скорости реакции, когда при более высокой начальной 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 на основе первых принципов, т.е. без привлечения подгоночных коэффициентов, и получать удовлетворительное согласие с экспери-

ментальными данными. Такие расчеты проводятся с использованием детальных кинетических механизмов (ДКМ) окисления горючего и баз данных теплотехнических свойств веществ (см., например, [2, 3]).

Что касается самовоспламенения и последующего горения капель *n*-гептана, то в расчетах этих процессов используются, в основном, эмпирические [4–8] или полуэмпирические [9–11] кинетические механизмы.

В [4, 5] для описания высокотемпературного самовоспламенения и горения одиночных капель *n*-гептана, а также однородных монодисперсных капельных газозвесей используется эмпирический механизм, содержащий 10 реакций с участием 10 компонентов — C_7H_{16} , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , NO , сажа S и обобщенный радикал R . Механизм проверен на задачах о высокотемпературном самовоспламенении предварительно перемешанного газа и о распространении ламинарного пламени в таком газе, а также на задаче о диффузионном горении встречных газовых струй. В [6] этот механизм использован для определения условий существования гетерогенной детонации в капельных газозвесах *n*-гептана, а в [7, 8] — для расчета структуры и пределов гетерогенной капельной детонации в таких газозвесах.

В [9] для описания самовоспламенения одиночных капель *n*-гептана использован полуэмпирический кинетический механизм [12], содержа-

ший как высокотемпературные, так и низкотемпературные реакции, которые моделируют ОТК скорости реакции в гомогенной смеси. Однако в расчетах низкотемпературного самовоспламенения каплей область ОТК в [9] не обнаружена. Численное моделирование низкотемпературного самовоспламенения одиночных капель *n*-гептана с применением полуэмпирического механизма, содержащего 62 реакции, также выполнено в [10]. В отличие от [9] в расчетах [10] область ОТК обнаружена, однако по сравнению с экспериментальными данными она оказалась существенно смещенной в область низких температур. В [11] рассмотрено высокотемпературное самовоспламенение одиночных капель *n*-гептана с использованием полуэмпирического механизма, содержащего 282 реакции с участием 51 компонента.

Основной недостаток полуэмпирических механизмов заключается в том, что их применимость для условий конкретных расчетов необходимо предварительно проверять, привлекая соответствующие опытные данные. Однако, поскольку опытных данных, 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 с использованием ДКМ. В [13] на основе ДКМ, содержащего 904 реакции с участием 168 компонентов, проведены расчеты низкотемпературных задержек самовоспламенения в трехмерном двухфазном турбулентном потоке с монодисперсными каплями *n*-гептана. Ввиду больших вычислительных затрат моделирование сопутствующих физических процессов существенно упрощено: в постановке задачи используется допущение об однородном распределении температуры как внутри капли, так и в расчетной ячейке, размер которой многократно превышает диаметр капли. Фактически, в [13] проведены расчеты газофазного низкотемпературного самовоспламенения *n*-гептана с некоторым осредненным учетом эффектов испарения жидкости.

В [14] проведено численное моделирование вынужденного зажигания и горения одиночных капель *n*-гептана в атмосфере 25%O₂ + 75%He с использованием блока реакций в ДКМ окисления *n*-декана, содержащем около 5000 реакций с участием 200 компонентов. Основное внимание уделено анализу чувствительности условий погасания пламени вокруг капли к изменению определяющих параметров задачи.

Отметим, что ни в одной из цитируемых работ 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 ка-

пельных газовзвесах сводились к осреднению температуры и концентрации пара горючего в пространстве между каплями. Между тем в литературе имеются другие, более точные, подходы к учету коллективных эффектов в капельных газовзвесах. Для этой цели решают либо многомерную задачу для двух или нескольких капель [15, 16], для регулярной последовательности капель [17, 18] или для группы беспорядочно расположенных капель [19, 20], либо одномерную сферически симметричную задачу для одиночной капли с граничными условиями экранирования потоков массы и энергии на полурасстоянии между частицами в однородной монодисперсной газовзвеси [21, 22].

Цель данной работы – математическое моделирование самовоспламенения и горения одиночных капель *n*-гептана, а также однородных монодисперсных капельных газовзвесей с использованием неэмпирической модели прогрева, испарения, самовоспламенения и горения капли [4, 5, 21, 22] и ДКМ окисления горючего [3]. Основное предназначение модели – уточнение оценок детонационной способности капельных газовзвесей *n*-гептана в воздухе, полученных в [6–8]. Такие оценки важны для разработки мер предотвращения аварийных взрывов, а также для оптимизации рабочего процесса в воздушно-реактивных импульсных детонационных двигателях на жидком топливе [23].

Сферически симметричная модель [4, 5, 21, 22] 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 [3] – то, что он описывает как многостадийное низкотемпературное окисление с “холодными” и “голубыми” пламенами, так и высокотемпературное горение *n*-гептана и не требует дополнительных проверок.

МОДЕЛЬ

Математическая модель прогрева, испарения, самовоспламенения и горения капли основана на следующих уравнениях [21, 22].

Уравнение неразрывности для жидкости ($0 < r < r_m$):

$$\frac{\partial \rho_d}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_d u_d) = 0, \quad (1)$$

где r_m – радиус капли, t – время, r – радиальная координата, $\rho_d(T_d)$ – плотность жидкости, u_d – скорость жидкости.

Уравнение энергии для жидкости ($0 < r < r_m$):

$$c_d \rho_d \frac{\partial T_d}{\partial t} + c_d \rho_d u_d \frac{\partial T_d}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_d r^2 \frac{\partial T_d}{\partial r} \right),$$

$$T_d(0, r) = T_{d0}, \quad \left. \frac{\partial T_d}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad (2)$$

$$T_d(t, r_m) = T_g(t, r_m),$$

где $T_d = T_d(r, t)$ – температура жидкости, $c_d(T_d)$ – удельная теплоемкость жидкости, $\lambda_d(T_d)$ – коэффициент теплопроводности жидкости, индексы “0” и “g” здесь и далее относятся к начальному значению и к параметрам газа вокруг капли.

Уравнение для массовой концентрации пара жидкости на поверхности капли ($r = r_m$):

$$Y_v = \frac{P_v W_v}{P \bar{W}}, \quad (3)$$

где P – давление, W – молекулярная масса, черта сверху означает среднюю величину, индекс “v” относится к пару жидкости, верхняя черта относится к среднему значению.

Уравнение неразрывности для газовой фазы ($r_m < r < R$):

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_g u_g) = 0, \quad (4)$$

$$\rho_d \left(V_d - \frac{\partial r_m}{\partial t} \right) \Big|_{r=r_m} = \rho_g \left(u_g - \frac{\partial r_m}{\partial t} \right) \Big|_{r=r_m},$$

где R – радиус расчетной области вокруг капли (характеризует полурасстояние между соседними каплями в газовой смеси), а производная $\partial r_m / \partial t$ определяет мгновенную скорость перемещения поверхности капли вследствие испарения и теплового расширения.

Уравнение неразрывности компонентов газовой фазы ($r_m < r < R$):

$$\rho_g \frac{\partial Y_j}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (\rho_g r^2 Y_j V_j) - \rho_g u_g \frac{\partial Y_j}{\partial r} + \omega_{gj},$$

$$Y_j(0, r) = Y_{j0} \quad j = 1, 2, \dots, N,$$

$$-\rho_d u_d \beta_j \Big|_{r=r_m} = \rho_g Y_j \left(u_g - \frac{\partial r_m}{\partial t} \right) + \rho_g Y_j V_j \Big|_{r=r_m}, \quad (5)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{W} Y_j}{\partial r} \right|_{r=R} = 0, \quad j = 1, \dots, N,$$

где V_j – скорость диффузии j -го компонента, $u_i = u_i(t)$ – скорость передвижения поверхности капли вследствие испарения (отметим, что существует и другая составляющая скорости поверхности капли, вызванная тепловым расширением жидкости). Начальные массовые концентрации Y_{j0} задаются в виде однородных распределений в газовой фазе. Скорости химических реакций ω_{gj} и коэффициенты β_j определяются так:

$$\omega_{gj} = W_{gj} \sum_{k=1}^L (v''_{j,k} - v'_{j,k}) A_k T_g^{n_k} \exp \left(-\frac{E_k}{RT_g} \right) \prod_{l=1}^N \left(\frac{Y_{gl} \rho_g}{W_{gl}} \right)^{v'_{l,k}},$$

$$\beta_j = 1 \quad \text{при } j = v,$$

$$\beta_j = 0 \quad \text{при } j \neq v,$$

где A_k , n_k и E_k – предэкспоненциальный множитель, показатель степени при температуре и энергия активации для k -й реакции, а $v'_{j,k}$, $v''_{j,k}$ – стехиометрические коэффициенты для j -го компонента в случае, когда он является реагентом и продуктом в k -й реакции соответственно.

Уравнение для скорости диффузии в газовой фазе ($r_m < r < R$):

$$\frac{\partial X_j}{\partial r} = \sum_{k=1}^N \left(\frac{X_j X_k}{D_{jk}} \right) (V_k - V_j), \quad (6)$$

где $X_j = Y_j \bar{W} / W_j$ – мольная доля j -го компонента в смеси.

Уравнение сохранения энергии в газовой фазе ($r_m < r < R$):

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

$$T_g(0, r) = T_{g0}, \quad (7)$$

$$T_g(t, r_m) = T_d(t, r_m), \quad \left. \frac{\partial T_g}{\partial r} \right|_{r=R} = 0,$$

где $c_{pg} = c_{pg}(T_g)$, $\rho_g = \rho_g(p, T_g)$ и $\lambda_g(p, T_g)$ – удельная теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности газовой смеси. Химический источник Ω в (7) определяется из соотношения:

$$\Omega = \sum_{k=1}^L H_k A_k T_g^{n_k} \exp \left(-\frac{E_k}{RT_g} \right) \prod_{j=1}^N \left(\frac{Y_{gj} \rho_g}{G_{gj}} \right)^{v'_{j,k}},$$

где H_k – тепловой эффект k -й химической реакции.

Граничное условие “сшивки” уравнений (2) и (7) на поверхности капли ($r = r_m$) для определения температуры поверхности капли T_{di} :

$$\lambda_d \frac{\partial T_d}{\partial r} - \frac{\rho_d u_d L_v}{W_v} = \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r}, \quad (8)$$

где L_v – скрытая теплота парообразования жидкости.

Уравнение состояния идеального газа для газовой фазы:

$$\rho_g = \frac{P \bar{W}}{RT_g}. \quad (9)$$

Условие постоянства давления:

$$P = \text{const}. \quad (10)$$

Систему уравнений (1)–(10) дополняли базой данных теплофизических свойств веществ [21, 22] и интегрировали численно с использованием неконсервативной неявной разностной схемы и по-

движной адаптивной расчетной сетки. Для расчета химических источников ω_{gj} и Ω использовали ДКМ [3], содержащий 83 компонента и 623 обратимых реакции. Процедура расчета включала последовательные приближения на каждом шаге по времени. Важная особенность алгоритма – полная линеаризация условий “сшивки” решения на поверхности капли. Точность решения непрерывно проверяли по соблюдению элементарного баланса атомов С и Н, а также энергетического баланса.

РАСЧЕТЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ КАПЕЛЬ

Для проверки предсказательной способности модели (1)–(10), дополненной ДКМ самовоспламенения и горения *n*-гептана, сначала провели расчеты задержек самовоспламенения неподвижных одиночных капель *n*-гептана в воздухе и сопоставили расчетные значения периода индукции с измерениями в условиях микрогравитации [24, 25]. 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 принимали достаточно большим по сравнению с начальным радиусом капли r_{m0} , так что в процессе воспламенения физические параметры на границе расчетной области не изменялись. Подчеркнем, что в соответствии с [21] любому выбранному значению R соответствует определенное значение коэффициента избытка горючего Φ в однородной монодисперсной капельной газозвеси:

$$R = r_m \left(\frac{\rho_d}{\rho_g \Phi \phi_{st}} \right)^{1/3}, \quad (11)$$

где ϕ_{st} – массовая доля горючего в стехиометрической смеси (для воздушной смеси *n*-гептана $\phi_{st} \approx 0.062$).

По истечении некоторого промежутка времени – периода индукции или задержки самовоспламенения τ_i – в газе на некотором расстоянии от поверхности капли происходило самовоспламенение. На рис. 1 представлена расчетная зависимость максимальной температуры газа $T_{g,max}$ от времени t для капли *n*-гептана начального диаметра $d_0 = 2r_{m0} = 700$ мкм при начальной температуре воздуха $T_{g0} = 1000$ К и давлении $P = 1$ атм. При этом радиус расчетной сферы R вокруг капли соответствовал коэффициенту избытка горючего в газозвеси $\Phi = 0.46$. В расчетах период индукции τ_i определяли как интервал времени от начала процесса до точки пересечения двух касательных к кривой температуры: одной – параллель-

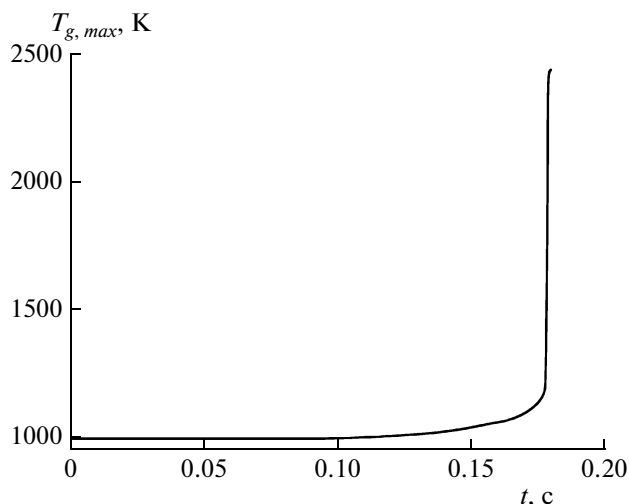


Рис. 1. Расчетная зависимость максимальной температуры газа $T_{g,max}$ вокруг капли *n*-гептана от времени t при самовоспламенении: $d_0 = 700$ мкм, $T_{g0} = 1000$ К, $P = 1$ атм и $\Phi = 0.46$.

ной оси времени, и другой – в точке перегиба. В таблице представлено сравнение расчетных значений τ_i со значениями, измеренными в [24, 25]. Учитывая сложность физико-химических процессов в окрестности капли, полученные результаты можно считать удовлетворительными.

РАСЧЕТЫ ГОРЕНИЯ КАПЕЛЬ

Далее решали задачу о самовоспламенении и последующем горении сферических капель *n*-гептана разного размера в широком диапазоне условий по давлению P , температуре T_{g0} и коэффициенту избытка горючего в газозвеси Φ .

Расчеты показали, что при определенных условиях по давлению и температуре при самовоспламенении капле *n*-гептана проявляется многостадийность, хорошо известная для газозвези окисления. Например, кривая $T_{g,max}(t)$ на рис. 2 иллюстрирует многостадийное самовоспламенение капли с $d_0 = 60$ мкм при $P = 20$ атм и $T_{g0} = 950$ К. Многостадийность проявляется в виде ступенчатого повышения температуры при $t \approx$

Период индукции при самовоспламенении индивидуальных капель *n*-гептана при давлении $P = 1$ атм

Начальный диаметр капли, мкм	Температура воздуха, К	Период индукции самовоспламенения, с	
		опыт	расчет
700	1000	0.30 [24]	0.18
1000	960	0.58 [25]	0.27

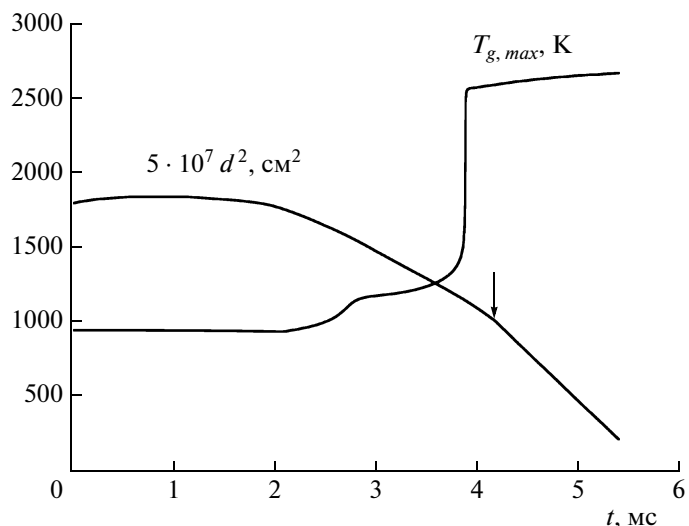


Рис. 2. Расчетные зависимости максимальной температуры газа $T_{g,max}$ и квадрата диаметра капли d^2 от времени t при самовоспламенении: $d_0 = 60$ мкм, $T_{g0} = 950$ К, $P = 20$ атм и $\Phi = 1$.

$\approx 2.5\text{--}3.0$ мс (соответствует “голубому” пламени, возникающему при распаде накопившейся перекиси водорода, см. [3]), в то время как суммарный период индукции самовоспламенения приблизительно равен 3.87 мс. Отчетливое проявление многостадийности во многом связано с принятым допущением о монодисперсности капельной газозвеси. При определенных значениях температуры T_{g0} и давления P многостадийность проявляется в виде последовательных “холодных” и “голубых” пламен, предваряющих “горячий” взрыв в газовой фазе. Очевидно, что в практических условиях полидисперсной струи такого рода ступенчатые повышения температуры не регистрируются вследствие сильной зависимости физико-химических процессов в окрестности капель от их размеров и пространственного распределения. Однако локально многостадийность всегда проявляется.

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 классическое выражение:

$$d^2 = d_0^2 - Kt, \quad (12)$$

где d — диаметр капли в момент времени t . В действительности, зависимость $d^2(t)$ более сложная, чем линейная зависимость (12). Пример расчетной зависимости $d^2(t)$ представлен на рис. 2. Видно,

что после небольшого начального увеличения диаметра капли, вызванного тепловым расширением жидкости (в точке максимума $d^2 = 3.69 \cdot 10^{-5}$ см² вместо начального значения $3.60 \cdot 10^{-5}$ см²), он уменьшается вследствие испарения, а затем, после самовоспламенения паров горючего (этот момент показан стрелкой), он уменьшается с большей скоростью. На этом последнем участке наклон кривой $d^2(t)$ остается приблизительно постоянным и равным константе скорости горения K , определяемой текущим значением T_{max} .

Интересно рассмотреть зависимости задержек самовоспламенения τ_i и константы скорости горения K каплей от давления P . В качестве примера на рис. 3 представлены результаты расчетов для $d_0 = 700$ мкм, $T_{g0} = 1000$ К и $\Phi = 1$ (кривые τ_i и P). Кривая τ_i на рис. 3 показывает расчетную зависимость $\tau_i(P)$ при изменении P в диапазоне от 1 до 100 атм. Видно резкое увеличение задержек самовоспламенения в области низких давлений. Черные точки на рис. 3 соответствуют экспериментальным данным [10, 26] по самовоспламенению одиночных капель н-гептана. В отличие от τ_i зависимость $K(P)$ на рис. 3 относительно слабая: с ростом давления K незначительно возрастает. Светлые точки на рис. 3 соответствуют экспериментальным данным [27]. В целом, видно удовлетворительное согласие результатов расчетов и прямых измерений как для τ_i , так и для K .

На рис. 4 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 (11) $R/r_m \approx 7$. Однако при горении газозвесей, сильно обогащенных горючим, необходимо учитывать образование сажи и продуктов пиролиза горючего, а также теплообмен излучением — эффекты, которые в модели (1)–(10) не учтены.

На рис. 5 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, — при малых размерах каплей горячая смесь образуется быстрее, — то зависимость $K(d_0)$, на первый взгляд, противоречит соотношению (12). Однако следует иметь в виду, что соотношение (12) не учитывает “коллективные” эффекты в газозвеси стехиометрического состава, тогда как расчетная зависимость $K(d_0)$ получена с учетом условий нулевых потоков массы и энергии на границе расчетной области R .

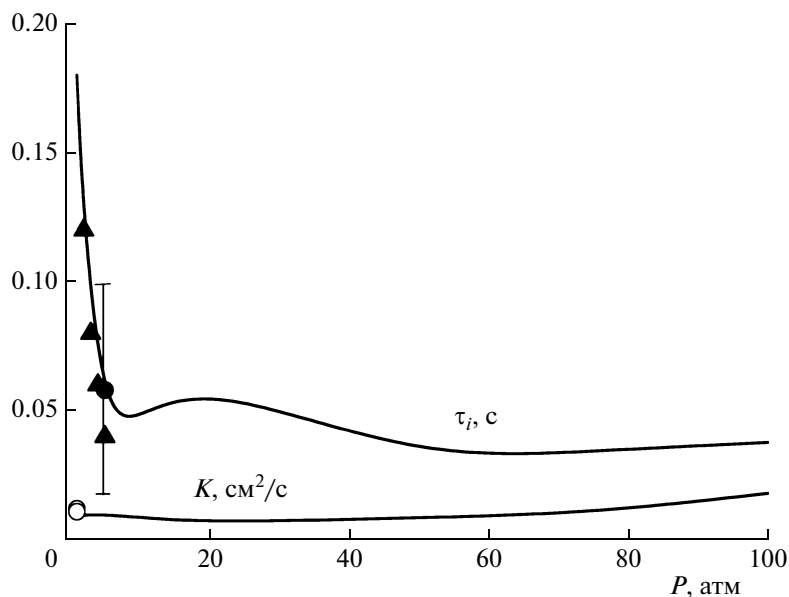


Рис. 3. Расчетные зависимости периода индукции самовоспламенения τ_i и константы скорости горения капли K от давления P : $d_0 = 700$ мкм, $T_{g0} = 1000$ К и $\Phi = 1$. Черные точки соответствуют измеренным значениям τ_i для одиночных капель н-гептана ($\Phi \rightarrow 0$): треугольники – при $d_0 = 700\text{--}750$ мкм [26], кружок – при $d_0 = 700$ мкм, $T_{g0} = 940$ К [10] (вертикальная черта показывает разброс экспериментальных данных). Светлые символы соответствуют измеренным значениям K для одиночных капель н-гептана ($\Phi \rightarrow 0$): кружки – при $d_0 = 700\text{--}1700$ мкм и $T_{g0} = 973$ К [27].

В химической кинетике газофазных реакций для определения Аррениусовских параметров (предэкспонентов A_k и энергий активации E_k) 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 диффузией горючего, окислителя, промежуточных и конечных продуктов, а также конвективным (стефановским) течением. Тем не менее, построив такую $(\ln \tau_i - T_{g0}^{-1})$ -зависимость, можно

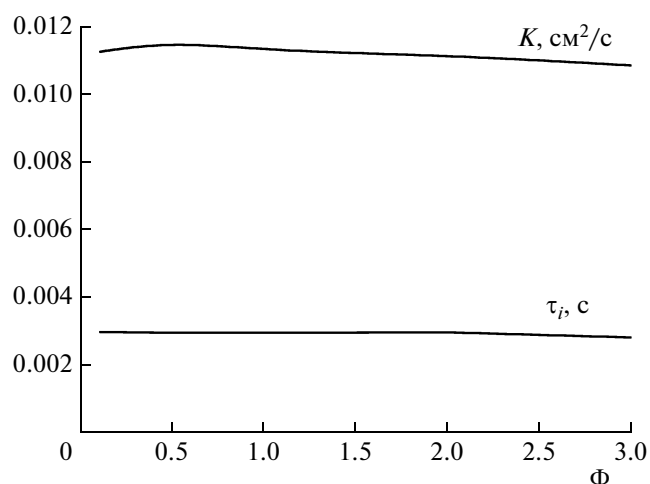


Рис. 4. Расчетные зависимости периода индукции самовоспламенения τ_i и константы скорости горения капли K от коэффициента избытка горючего Φ в капельной газозвеси: $d_0 = 60$ мкм, $T_{g0} = 1000$ К и $P = 20$ атм.

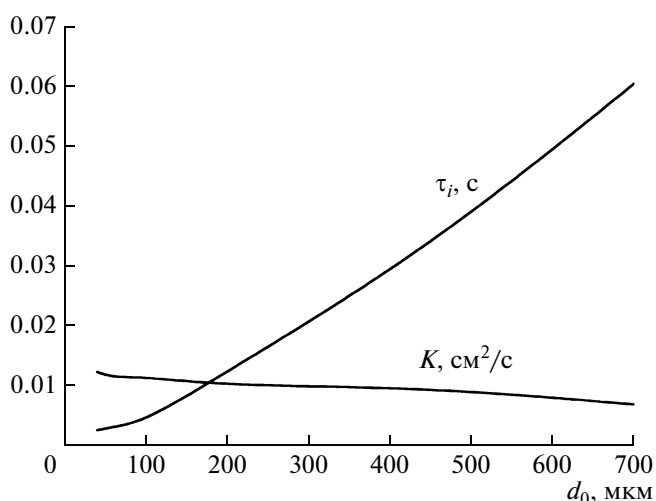


Рис. 5. Расчетные зависимости периода индукции самовоспламенения τ_i и константы скорости горения капли K от начального диаметра капли d_0 : $T_{g0} = 1000$ К, $P = 20$ атм и $\Phi = 1$.

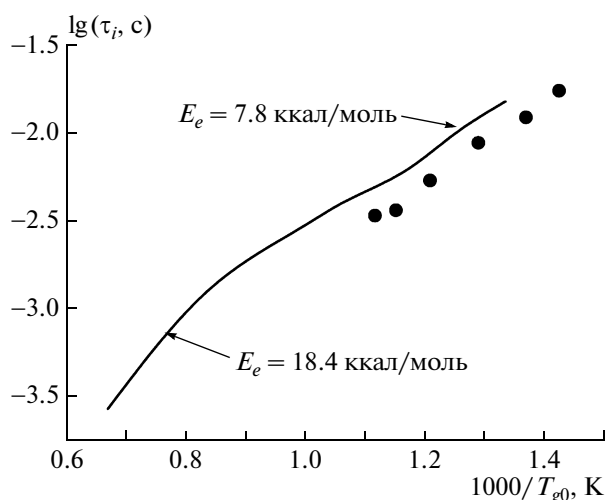


Рис. 6. Расчетная зависимость логарифма периода индукции самовоспламенения капли $\ln \tau_i$ от обратной температуры T_{g0}^{-1} : $d_0 = 60$ мкм, $P = 20$ атм и $\Phi = 1$. Точки – эксперимент [28] при $P = 21$ атм.

определить некоторые эффективные (макрокинетические) Аррениусовские параметры для процесса самовоспламенения капель. Как следует из рис. 6, при $P = 20$ атм, $\Phi = 1$ и $d_0 = 60$ мкм расчетная $(\ln \tau_i - T_{g0}^{-1})$ -зависимость для капель н-гептана имеет S-образную форму, хотя и слабо выраженную. Такая же форма, но более ярко выраженная, характерна для газофазного окисления н-гептана в однородных условиях [3, 12]. Из рис. 6 следует, что при $P = 20$ атм, $\Phi = 1$ и $d_0 = 60$ мкм эффективная энергия активации E_e в высокотемператур-

ной области для процесса самовоспламенения капля приблизительно равна 18 ккал/моль, а в низкотемпературной – около 8 ккал/моль. Точки на рис. 6 соответствуют измерениям [28] (цитируется по обзору [29]). В [28] период индукции самовоспламенения измеряли, впрыскивая струю жидкого н-гептана, в электрически нагреваемую печь. Момент воспламенения определяли, регистрируя фототранзистором появление свечения.

На рис. 7 представлена расчетная зависимость константы скорости горения капли K от температуры воздуха T_{g0} при $P = 20$ атм, $\Phi = 1$ и $d_0 = 60$ мкм. Видно, что зависимость $K(T_{g0})$ немонотонна: при температуре $T_{g0} \approx 985$ К достигается максимальное значение $K \approx 0.013$ см²/с. В целом, при $800 \leq T_{g0} \leq 1500$ К расчетное значение коэффициента K изменяется в пределах от 0.008 см²/с при $T_{g0} = 800$ К, до 0.013 см²/с при $T_{g0} \approx 985$ К и до 0.01 см²/с при $T_{g0} = 1500$ К. Отметим, что для конкретных расчетных условий, используемых при построении рис. 1–7, 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 $K = 0.0047–0.0157$ см²/с [30–34]. Поскольку полученные расчетные значения K вполне согласуются с результатами измерений, можно заключить, что модель (1)–(10), дополненная ДКМ газофазного окисления н-гептана, удовлетворительно описывает не только самовоспламенение, но и горение капель.

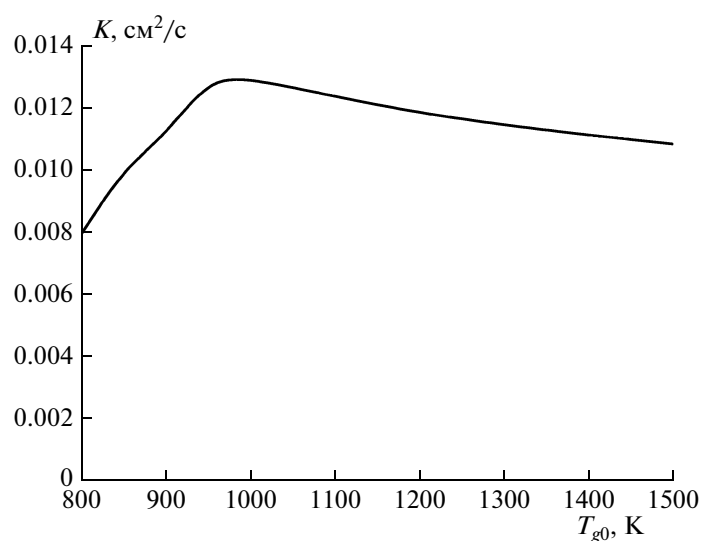


Рис. 7. Расчетная зависимость константы скорости горения капли н-гептана K от начальной температуры T_{g0} : $d_0 = 60$ мкм, $P = 20$ атм и $\Phi = 1$.

ДЕТОНАЦИЯ КАПЕЛЬ н-ГЕПТАНА В ВОЗДУХЕ

В [6] на основе модели самовоспламенения и горения капель н-гептана с полуэмпирическим кинетическим механизмом окисления проведен анализ условий существования гетерогенной капельной детонации. Анализ основан на сравнении характерных времен тепловыделения в волнах газовой и гетерогенной детонации. В качестве критерия детонационной способности принято время реакции t_* , равное 100 мкс, которое приближенно соответствует условиям на пределе распространения газовой детонации в стехиометрических углеводородо-воздушных смесях при нормальном начальном давлении. Расчетным путем показано, что существование гетерогенной детонации в капельных смесях обусловлено главным образом наличием в исходной смеси достаточного количества горючего в паровой фазе. При начальном содержании паров горючего, меньшем некоторого минимального значения, капельные воздушные смеси н-гептана не способны поддерживать гетерогенную детонацию. Так, в [6] показано, что за ударной волной, ведущей детонацию в однородной монодисперсной газозвеси стехиометрического состава ($\Phi = 1$) с каплями н-гептана диаметром 8 мкм и 75-процентным начальным содержанием паров в газовой фазе, достигаются предельные условия существования детонации. Другими словами, при уменьшении процентного содержания паров в газовой фазе до 50, 25 и 0% капли н-гептана диаметром 8 мкм не успевают полностью прореагировать за время t_* , т.е. в соответствии с принятым критерием детонация невозможна. Например, при 0-, 25- и 50-процентном содержании паров в газовой фазе недогорание н-гептана в момент времени t_* составляет 95%, 4.6% и 2.5% соответственно.

Уточненная модель гетерогенной капельной детонации предложена в [7, 8]. Модель учитывает локальное самовоспламенение и диффузионно-лимитированное горение смеси в окрестности капель при переменных осредненных параметрах течения за ударной волной, ведущей детонацию. В [7, 8] показано, что ввиду сильной чувствительности скорости гетерогенной детонации к содержанию горючего в бедных и околостехиометрических смесях, такие смеси, по-видимому, на практике не детонируют.

Для проверки выводов [6–8] в данной работе проведены расчеты с учетом ДКМ окисления н-гептана. Как и в [6], за условия в детонационной волне принимали условия, характерные для химического пика в детонационных волнах в воздушных смесях углеводородных горючих, т.е. считали, что температура и давление за ударной вол-

ной, ведущей детонацию, имеют значения $T_{g0} = 1500$ К и $P = 30$ атм, а сама ударная волна распространяется со скоростью 1800 м/с. Считали, что перед ударной волной имеется н-гептано-воздушная смесь стехиометрического состава, причем горючее в такой смеси частично находится в жидком состоянии в виде однородной монодисперсной газозвеси капель диаметром d_0 , а частично — в парообразном состоянии, причем содержание паров горючего в газовой фазе задается степенью предварительного испарения капель Ψ . Принимали, что в отсутствие предварительного испарения горючего, т.е. при $\Psi = 0$, капли имели диаметр $d_0 = 10$ мкм.

В качестве примера расчета на рис. 8 представлены пространственные распределения температуры вокруг капли н-гептана в разные моменты времени после прихода ударной волны. В данном примере $\Psi = 0.5$ и $d_0 = 8$ мкм. По истечении периода индукции $\tau_i \approx 10$ мкс сначала происходит самовоспламенение предварительно подготовленной паро-воздушной смеси на достаточно большом удалении от капли, где еще нет влияния тепловых и диффузионных потоков, вызванных ее прогревом и испарением. Затем реакция горения распространяется в неоднородную область в ближайшей окрестности капли, где образуется высокотемпературное диффузионное пламя: появляется локальный максимум температуры. Далее капля полностью сгорает за время $t \approx 60$ мкс $< t_*$. В соответствии с принятым критерием газозвесь стехиометрического состава с $\Psi = 0.5$ и $d_0 \approx 8$ мкм детонационноспособна. Таким образом, замена полуэмпирического кинетического механизма окисления н-гептана на ДКМ привела к расширению расчетных пределов существования детонации для капель размером 8 мкм: вместо предельного условия $\Psi \approx 0.75$ получено условие $\Psi \approx 0.5$.

На рис. 9 представлены расчетные зависимости максимальной температуры газа T_{max} и квадрата диаметра капли d^2 от времени при $\Psi = 0$ ($d_0 = 10$ мкм), 0.25 ($d_0 \approx 9$ мкм), 0.50 ($d_0 \approx 8$ мкм) и 0.75 ($d_0 \approx 6$ мкм). Видно, что при $\Psi = 0$, т.е. без частичного предварительного испарения (до прихода ударной волны), капли н-гептана с $d_0 = 10$ мкм в газозвеси стехиометрического состава не успевают полностью сгореть за время $t_* = 100$ мкс. В соответствии с принятым критерием при $\Psi = 0$ детонация невозможна. В остальных случаях, т.е. при $\Psi = 0.25, 0.5$ и 0.75 , парокapельные смеси способны поддерживать детонацию.

Полученные результаты подтверждаются экспериментальными исследованиями (см., напри-

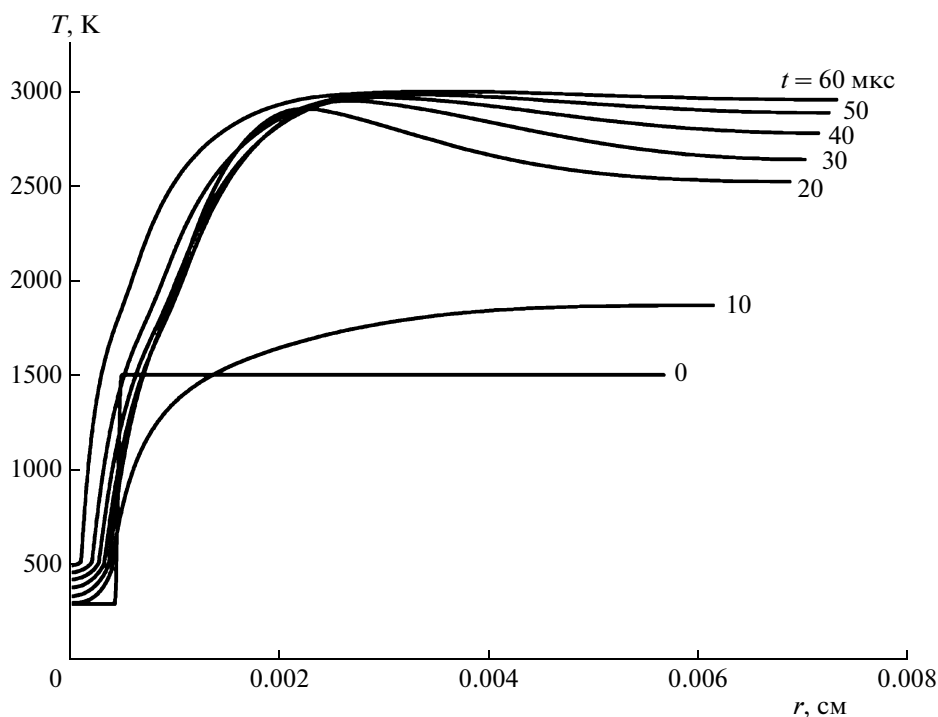


Рис. 8. Расчетные пространственные распределения температуры в капле и ее окрестности в разные моменты времени: $d_0 = 7.9$ мкм, $T_{g0} = 1500$ К, $P = 30$ атм, $\Phi = 1$ и $\Psi = 0.5$.

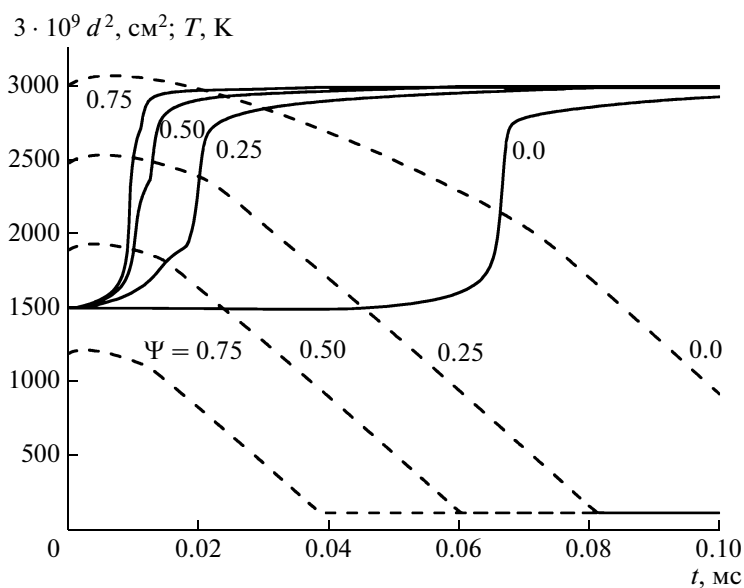


Рис. 9. Расчетные зависимости максимальной температуры газа T_{max} (сплошные кривые) и квадрата диаметра каплей d^2 (штриховые) от времени при разной степени предварительного испарения каплей Ψ (0.0, 0.25, 0.50 и 0.75); $T_{g0} = 1500$ К, $P = 30$ атм и $\Phi = 1$.

мер, [35, 36]). В указанных работах детонация распыленного керосина JP-10 [35] и ТС-1 [36] в воздухе оказалась возможной только при частичном испарении горючего (до $\Psi = 0.75$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены расчеты самовоспламенения и горения капельных газозвесей н-гептана в воздухе с применением ДКМ. Используемая модель ос-

нована на первых принципах и не содержит подгоночных параметров. Рассчитаны задержки самовоспламенения и константы скорости горения капле н-гептана в широком диапазоне давлений и температур воздуха, коэффициентов избытка горючего в газозвеси, а также начального диаметра капле. Получены уточненные оценки детонационной способности каплевидных газозвесей н-гептана в воздухе при разной степени предварительного испарения горючего.

Полученные результаты удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными и показывают заметное влияние химических процессов не только на самовоспламенение, но и на диффузионное горение капле. Разработанная математическая модель может быть использована для определения условий существования и пределов распространения гетерогенной каплевой детонации в газозвесах жидких горючих в воздухе.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № П502 по федеральной целевой программе “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг., а также при частичной поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект 08-08-00068).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколик А.С. // Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
2. Nense M., Warnatz J. // Proc. Combust. Inst. 1996. V. 26. P. 773.
3. Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С.М. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 12. С. 41.
4. Фролов С.М., Басевич В.Я. // Законы горения / Под ред. Полежаева Ю.В. М.: УНПЦ “Энергомаш”, 2006. С. 130.
5. Frolov S.M., Basevich V.Ya., Belyaev A.A., Posvyanskii V.S., Smetanyuk V.A. // Combust. and Pollution: Environmental Effect / Eds. Roy G.D., Frolov S.M., Starik A.M. М.: Torus Press, 2005. P. 117.
6. Басевич В.Я., Фролов С.М., Посвянский В.С. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 7. С. 60.
7. Фролов С. М., Посвянский В.С. Горение и взрыв. М.: Торус Пресс, 2008. Вып. 1. С. 1.
8. Frolov S.M. // Liquid Fragmentation in High-Speed Flow. Ed. Rambaud P., Asma C.O. Belgium: Von Karman Inst. for Fluid Mechanics, 2009. P. 1.
9. Tanabe M., Kono M., Sato J., Koenig J., Eigenbrod C., Dinkelacker F., Rath H.J. // Combust. Science and Technology. 1995. V. 108. P. 103.
10. Schnaubelt S., Moriue O., Coordes T., Eigenbrod C., Rath H.J. // Proc. Combust. Institute. 2000. V. 28. P. 953.
11. Marchese A.J., Dryer F.L., Nayagam V. // Combust. and Flame. 1999. V. 116. P. 432.
12. Griffiths J.F. // Ibid. 1993. V. 93. P. 202.
13. Cano Wolf M., Meisl J., Koch R., Wittig S. // Proc. Combust. Inst. 1998. V. 27. P. 2025.
14. Cuoci A., Mehl M., Buzzzi-Ferraris G., Faravelli T., Manca D., Ranzi E. // Combust. and Flame. 2005. V. 143. P. 211.
15. Twardus E.M., Brzustowski T.A. // Archiwum Processow Spalania. 1977. V. 8. P. 347.
16. Dwyer H.A., Nirschl H., Kersch P., Denk V. // Proc. 25th Symp. (Intern.) on Combust. Pittsburgh, PA: The Combust. Inst., 1994. P. 389.
17. Marberry M., Ray A.K., Leung K. // Combust. and Flame. 1984. V. 57. P. 237.
18. Sivasankaran K., Seetharamu K.N., Natarajan R. // Intern. J. Heat and Mass Transfer. 1996. V. 39. P. 3949.
19. Chiu H.H., Liu T.M. // Combust. Science and Technology. 1977. V. 17. P. 127.
20. Correa S.M., Sichel M. // Proc. 19th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1983. P. 981.
21. Фролов С.М., Посвянский В.С., Басевич В.Я. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 4. С. 75.
22. Фролов С.М., Басевич В.Я., Фролов Ф.С. и др. // Там же. 2009. Т. 28. № 5. С. 3.
23. Фролов С.М. Импульсные детонационные двигатели. М.: Торус Пресс, 2006.
24. Takei M., Kobayashi H., Niioka T. // Intern. J. Microgravity Res. Appl. Microgravity Sci. Technol. 1993. V. VI/3. P. 184.
25. Niioka T., Kobayashi H., Mito D. // IVTAM Sympos. Mechanics and Combust. of Droplets and Sprays. Tainan, 1994. P. 367.
26. Tanabe M., Bolik T., Eigenbrod C., Rath H.J. // Proc. Combust. Inst. 1996. V. 26. P. 1637.
27. Kobayashi K. // Ibid. 1955. V. 5. P. 141.
28. Ikura S., Kadota T., Hiroyasu H. // Trans. Jap. Soc. Mech. Engrs. 1981. V. 41. P. 1559.
29. Aggarwal S.K. // Prog. Energy Combust. Sci. 1998. V. 24. P. 565.
30. Bolt J.A., Boyle T.A. // Trans. ASME. 1956. V. 78. P. 609.
31. Goldsmith M. // Jet Propulsion. 1956. V. 26. P. 172.
32. Rex J.F., Fuhs A.E., Penner S.S. // Ibid. P. 179.
33. Kumagai S. // Ibid. P. 786.
34. Kanevsky J. // Ibid. P. 788.
35. Brophy C.M., Netzer D.W. et al. // High-Speed Deflagration and Detonation / Eds. Roy G., Frolov S. et al. М.: Elex-KM Publ., 2001. P. 207.
36. Фролов С.М., Аксенов В.С. // Докл. АН. 2007. Т. 416. № 3. С. 1.