

МОДЕЛИРОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
ОКИСЛЕНИЯ И ГОРЕНИЯ КАПЕЛЬ© 2016 г. С. М. Фролов<sup>1,2,\*</sup>, В. Я. Басевич<sup>1</sup>, С. Н. Медведев<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным 12.04.2016 г.

Поступило 20.06.2016 г.

На основе математической модели горения капли и детального кинетического механизма окисления и горения *n*-гептана воспроизведены основные особенности явления радиационного затухания сферического горячего пламени вокруг одиночной капли с ее последующим низкотемпературным окислением и горением в условиях микрогравитации, обнаруженного в эксперименте на Международной космической станции. Показано, что наблюдаемые экспериментально многократные вспышки температуры были вспышками голубого пламени, а их продолжительность определялась временем распада пероксида водорода. Кроме этого явления расчеты предсказывают существование новых режимов низкотемпературного окисления и горения капель без стадии горячего пламени. В таких режимах основная реакция концентрируется очень близко к поверхности капли, а пары горючего реагируют в нем лишь частично.

DOI: 10.7868/S0869565216280112

В работах [1–3] сообщалось о новом, не наблюдавшемся ранее явлении радиационного затухания сферического горячего пламени вокруг одиночных капель индивидуальных углеводородных горючих (*n*-декан и *n*-гептан) с их последующим низкотемпературным окислением и горением в условиях микрогравитации. Соответствующий эксперимент FLEX (Flame-Extinguishment Experiments) проводился на Международной космической станции (МКС), и в цитируемых работах также были представлены расчеты с анализом этого явления. Обнаруженное в эксперименте FLEX низкотемпературное окисление капель иногда сопровождалось кратными скачками температуры.

В настоящей работе на основе ранее разработанной нами математической модели горения капли [4] и детального кинетического механизма (ДКМ) окисления и горения *n*-гептана [5] воспроизведены все основные особенности обнаруженного явления и предсказано существование новых режимов низкотемпературного горения капель без стадии горячего пламени.

Сферически симметричная модель окисления и горения капли [4] основана на нестационарных дифференциальных уравнениях сохранения вещества и энергии в жидкой и газовой фазах при переменных теплофизических свойствах. В постановке задачи использована концепция многокомпонентной диффузии в газовой фазе. Модель построена для условий микрогравитации и постоянного давления в системе “газ–капля”. Важным достоинством используемого ДКМ [5] является то, что он описывает как многостадийное низкотемпературное окисление с “холодными” и “голубыми” пламенами, так и высокотемпературное горение *n*-гептана и не требует дополнительных проверок. Основная предпосылка используемой модели заключается в том, что, несмотря на различия в физической природе самовоспламенения гомогенной горючей смеси и горения капель в режиме низкотемпературной реакции окисления, химическая кинетика обоих процессов, будучи универсальной, однотипна.

Искровое зажигание, применяемое в экспериментах [1–3], в расчете моделировалось размещением вокруг капли тонкого сферического слоя с высокой температурой (2000 К), приводящего к возникновению горячего пламени.

Единственное изменение в модели [4] и в ДКМ [5] заключалось в учете излучения сажи, образующейся при горении. Для учета излучения в уравнение сохранения энергии в модели [4] добавили отрицательный источник

$$-\sigma S_{\text{rad}} Y_c \rho T^4,$$

<sup>1</sup> Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова

Российской Академии наук, Москва

<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный  
университет “МИФИ”, Москва

\* E-mail: smfrol@chph.ras.ru

**Таблица 1.** Макрокинетический механизм сажеобразования при давлении 0.1 МПа

| № | Реакция                                      | $A$<br>[л, моль, с] | $E/R$ [К] |
|---|--|---------------------|-----------|
| 1 | $C_2H_2 + C_2H_2 \rightarrow C + C + C_2H_4$ | $2.0 \cdot 10^{16}$ | 40000     |
| 2 | $C + CO_2 \rightarrow CO + CO$               | $1.3 \cdot 10^{15}$ | 40000     |
| 3 | $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$              | $1.3 \cdot 10^{15}$ | 40000     |

Примечание.  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная в аррениусовском выражении для константы скорости реакции.

где  $\sigma$  – постоянная Стефана–Больцмана,  $Y_c$  – массовая доля сажи (сажа обозначена как  $C$  и моделируется эквивалентным газом с молекулярным весом 12 кг/кмоль),  $\rho$  – плотность газа,  $T$  – температура газа,  $S_{rad} = 6/d_s \rho_s$  – удельная поверхность единицы массы сажевых частиц (здесь  $d_s$  – размер частиц,  $\rho_s$  – плотность сажи). Если принять  $d_s \sim 1$  нм и  $\rho_s \approx 2000$  кг/м<sup>3</sup>, то  $S_{rad} \approx 3 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/кг. Для учета излучения в ДКМ [5] включили простой макрокинетический механизм сажеобразования (табл. 1), предложенный и проверенный в работе [6], в котором в качестве предвестника сажи используется ацетилен  $C_2H_2$ .

На рис. 1 представлен пример расчета горения капли *n*-гептана начального диаметра  $D(0) = D_0 = 2.8$  мм в безграничной атмосфере воздуха при начальных значениях температуры  $T(0) = T_0 = 293$  К и давления  $P = 0.1$  МПа в виде зависимостей мак-

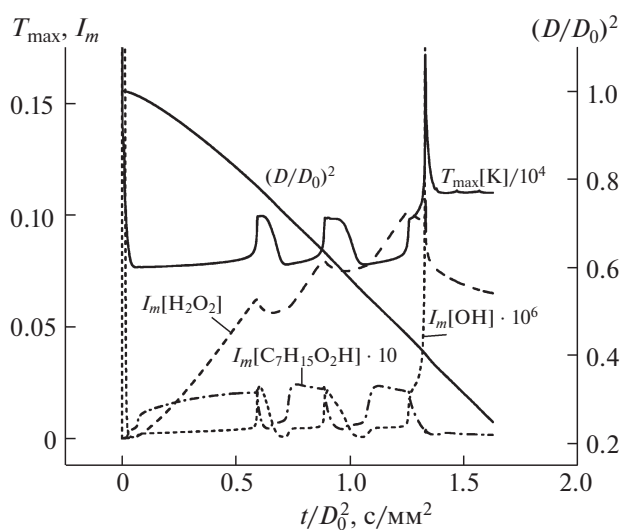
симальной температуры газа  $T_{max}$  в окрестности капли, приведенной площади поверхности капли  $D^2/D_0^2$ , а также относительных концентраций  $OH$ ,  $C_7H_{15}O_2H$  и  $H_2O_2$  (здесь  $I_m$  – массовая доля того или иного компонента в газовой фазе по отношению к начальной массе капли) от приведенного времени  $t/D_0^2$ . Чтобы лучше показать детали процесса, кривые на рис. 1 ограничены временем  $t = 12.74$  с ( $t/D_0^2 = 1.63$  с/мм<sup>2</sup>).

В полном соответствии с [1–3] максимальная температура газа  $T_{max}$  вокруг капли постепенно снижается вследствие потерь энергии на излучение, приводя через некоторое время к погасанию высокотемпературного горячего пламени и установлению “холоднопламенного горения” (по терминологии [1–3]). В действительности режим “холоднопламенного горения” представляет собой низкотемпературную реакцию окисления при  $T \approx 770$  К с трехкратным ступенчатым повышением температуры (вспышками) до  $T \approx 1000$  К с последующим ее понижением до начального уровня и даже с одной высокотемпературной вспышкой до  $T \approx 1750$  К (кратковременная вспышка горячего пламени). Отметим, что, несмотря на видимое постоянство  $T_{max}$  на интервалах времени между вспышками, средняя температура газа постепенно повышается благодаря протеканию экзотермических реакций окисления. В ходе такого процесса диаметр капли непрерывно уменьшается. Из рис. 1 также видно, что относительные концентрации  $OH$ ,  $C_7H_{15}O_2H$  и  $H_2O_2$  зависят от времени немонотонно, следуя немонотонному изменению  $T_{max}$ .

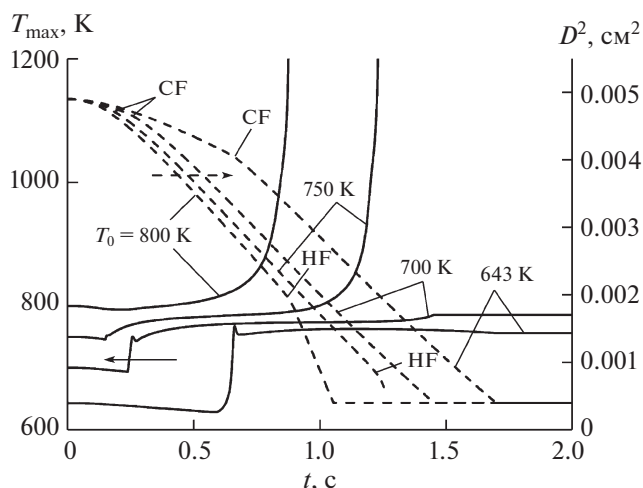
Детальный анализ результатов расчета показал, что вспышки на температурной кривой возникают вследствие периодического распада пероксида водорода – разветвления с выходом гидроксильных радикалов, т.е. благодаря “голубым пламенам” [7]. При исключении реакции распада пероксида водорода из ДКМ в расчете наблюдалась приблизительно постоянная максимальная температура на уровне  $T_{max} = 763$ – $769$  К на протяжении всего процесса низкотемпературного окисления капли. Таким образом, в упомянутых выше экспериментах [1–3] обнаружена новая особенность “голубых пламен”: они могут быть кратными.

Изменяя условия моделирования, можно получить функцию  $T_{max}(t)$  с одной кратковременной холоднопламенной вспышкой на температурной кривой окисления в области низких температур.

Например, переход от задачи с искровым зажиганием капли в воздухе к задаче о ее самовоспламенении приводит к новому (до сих пор экспериментально не обнаруженному) режиму низкотемпературного горения капли.



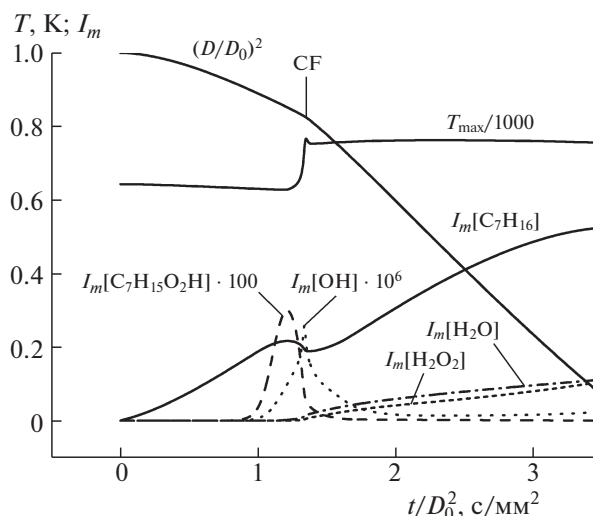
**Рис. 1.** Расчетные зависимости максимальной температуры газа  $T_{max}$  в окрестности капли *n*-гептана, приведенной площади поверхности капли  $D^2/D_0^2$  и относительных концентраций  $OH$ ,  $C_7H_{15}O_2H$  и  $H_2O_2$  от приведенного времени  $t/D_0^2$  при горении в воздухе.



**Рис. 2.** Расчетные зависимости максимальной температуры газа  $T_{\max}$  в окрестности капли н-гептана и квадрата диаметра  $D^2$  капли от времени при ее самовоспламенении в воздухе при разных начальных температурах: 643, 700, 750 и 800 К при  $P = 0.1$  МПа. CF и HF – моменты возникновения холодного и горячего пламени соответственно.

Рассмотрим самовоспламенение и низкотемпературное окисление капли н-гептана начального диаметра  $D_0 = 0.7$  мм в воздухе при  $T_0 = 600$ –800 К и  $P = 0.1$  МПа. Расчетные зависимости  $T_{\max}(t)$  для этих условий представлены на рис. 2 сплошными кривыми. Судя по ступенчатому изменению максимальной температуры газа в момент времени  $t \sim 0.16$  с при  $T_0 = 750$  К и  $t \sim 0.25$  с при  $T_0 = 700$  К, в этом диапазоне начальных температур происходит многостадийное самовоспламенение капли. Однако при  $T_0 = 700$  К переход к горячему пламени в момент времени  $t \sim 1.45$  с обрывается вследствие исчезновения капли, а при  $T_0 = 643$  К после кратковременного возникновения “холодного” пламени в момент времени  $t \sim 0.67$  с наблюдается, как и при искровом зажигании, ее низкотемпературное окисление. Соответствующие расчетные зависимости квадрата диаметра капли от времени  $D^2(t)$  приведены на рис. 2 штриховыми кривыми. Стрелки CF и HF указывают на моменты возникновения холодных и горячих пламен соответственно. Наклон кривых  $D^2(t)$  в этих точках увеличивается скачком.

На рис. 3 представлен временной ход окисления капли н-гептана при  $T_0 = 643$  К после однократной холоднотемпературной вспышки в виде кривых максимальной температуры газа  $T_{\max}$ , отношения  $D^2/D_0^2$  и концентраций OH,  $C_7H_{15}O_2H$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2O$  и  $C_7H_{16}$ . Константа скорости низкотемпературного горения, определяемая по наклону кривой  $D^2/D_0^2(t)$ , здесь составляет  $0.358$  мм<sup>2</sup>/с.

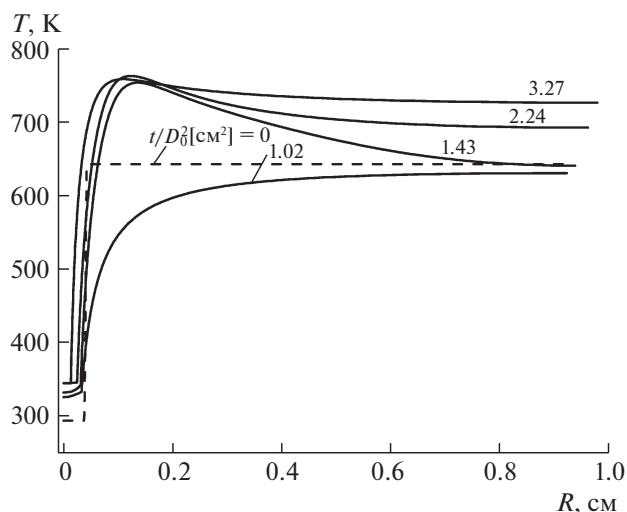


**Рис. 3.** Расчетные зависимости максимальной температуры газа  $T_{\max}$ , приведенной площади поверхности капли  $D^2/D_0^2$  и относительных концентраций OH,  $C_7H_{15}O_2H$ ,  $H_2O_2$  и  $H_2O$  в газе от приведенного времени  $t/D_0^2$  при самовоспламенении капли н-гептана начального диаметра  $D_0 = 0.7$  мм в воздухе при  $T_0 = 643$  К и  $P = 0.1$  МПа.

Это значение очень близко к соответствующим значениям на рис. 1 при искровом зажигании. Отметим, что присутствие и накопление н-гептана  $C_7H_{16}$  свидетельствует о неполноте реакции в газовой фазе и о сохранении некоторого количества исходного горючего после завершения процесса.

На рис. 4 для того же расчета показаны радиальные распределения температуры в системе “газ–капля” в разные моменты времени, причем нулевой радиус  $R = 0$  соответствует центру капли, а штриховая кривая – начальному распределению температуры со скачком от температуры жидкости (293 К) до температуры воздуха (643 К) на поверхности капли  $R = R_0 = D_0/2$ . Видно, что после самовоспламенения капли максимальная температура газа остается приблизительно постоянной и равной  $\sim 770$  К. Максимум температуры расположен очень близко к поверхности капли: на расстоянии около  $\sim 2R_0$ , что отличает “холоднотемпературное горение” капли от ее высокотемпературного горения, когда горячее пламя отстоит от поверхности капли на  $\sim 8R_0$  [8]. Из рис. 4 также видно, что в сторону от капли распространяется тепловая волна, которая постепенно повышает температуру окружающего газа.

Таким образом, в наших расчетах воспроизведены все основные особенности явления “холоднотемпературного горения” капель н-гептана, обнаруженного в экспериментах на МКС [1–3] при



**Рис. 4.** Расчетные радиальные распределения температуры при разных значениях приведенного времени  $t/D_0^2$  при самовоспламенении капли н-гептана в воздухе:  $T_0 = 643$  К,  $P = 0.1$  МПа,  $D_0 = 0.70$  мм.

затухании высокотемпературного (горячего) пламени, вызванном радиационными потерями. На основании проведенных расчетов можно заключить, что обнаруженное низкотемпературное горение капель н-гептана на самом деле не является горением в холодном или в голубом пламени. И холодные, и голубые пламена – это кратковременные стадии ускорения реакции (продолжительность этих стадий определяется только временем распада соответствующих пероксидов), во время которых получается скачок температуры.

Расчеты указывают на возможность возникновения кратных голубых пламен, обнаруженных в космическом эксперименте, чего ранее не наблюдалось. Кроме того, расчеты предсказывают существование новых режимов низкотемпературного горения и окисления капель без стадии горячего пламени. В таких режимах основная реакция концентрируется очень близко к поверхности капли, а пары горючего реагируют в нем лишь частично.

Авторы выражают благодарность В.С. Посвянскому за помощь в выполнении расчетов.

Исследования проведены в рамках исполнения работ по космическому эксперименту “Зарево”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dietrich D.L.* Technical Publication NASA/TR-2013-216046, NASA, Glenn Research Center, Cleveland OH 44135, USA, December 2013.
2. *Farouk T., Dietrich D.L.* // *Combust. Theory and Modelling.* 2011. V. 15. № 4. P. 487–515.
3. *Nayagam V., Dryer F.L., Ferkul P.V., et al.* // *Combust. and Flame.* 2012. V. 159. P. 3583–3588.
4. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов Ф.С., Фролов С.М.* // *Хим. физика.* 2010. Т. 29. № 12. С. 50–59.
5. *Басевич В.Я., Беляев А.А., Посвянский В.С., Фролов С.М.* // *Хим. физика.* 2010. Т. 29. № 12. С. 40–49.
6. *Басевич В.Я., Медведев С.Н., Фролов С.М., Фролов Ф.С., Vasara V., Priesching P.* // *Горение и взрыв.* 2016. Т. 9. № 3. С. 36–47.
7. *Басевич В.Я., Фролов С.М.* // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 9. С. 927–944.
8. *Фролов С.М., Басевич В.Я.* В кн.: *Законы горения.* М.: Энергомаш, 2006. С. 130–159.