

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КАПЛИ ЖИДКОГО ГОРЮЧЕГО В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ

Ф. С. Фролов^{1,2}, В. Я. Басевич¹, С. М. Фролов^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук
Россия, Москва

²Федеральное государственное учреждение «Федеральный научный центр
Научно-исследовательский институт системных исследований
Российской академии наук»
Россия, Москва

При выполнении космического эксперимента (КЭ) CFI (Cool Flame Investigation) – «Зарево» на Международной космической станции (МКС) получены новые и очень ценные научные сведения о различиях в горении капель на земле и в невесомости. Показано, что компьютерное моделирование воспроизводит феноменологию явлений, наблюдавшихся в КЭ: радиационное затухание высокотемпературного («горячего») пламени и беспламенное горение капли, иногда сопровождаемое многократными вспышками горячего пламени. Это означает, что используемая физико-математическая модель имеет прогностическую силу и ее (модель) можно использовать для анализа различных сценариев развития нештатных ситуаций с возгораниями и пожарами на пилотируемых космических кораблях. Если взять шире, то эту модель можно использовать для решения других прикладных задач, таких как выбор условий работы жидкостного ракетного двигателя, воздушно-реактивного двигателя, дизеля или обычного парового котла, скажем на сжигании мазута для достижения минимального выхода сажи, а также выбор прироста к топливу, обеспечивающих минимальный выход сажи при горении.

Введение

Возгорания и пожары считаются одними из самых опасных происшествий на пилотируемых космических кораблях. Несмотря на невесомость, продукты горения от очагов пламени быстро распространяются в замкнутом пространстве благодаря их тепловому расширению. В отсеках корабля нарушается состав атмосферы, что несет опасность отравления членов экипажа, а интенсивное тепловое воздействие на бортовое оборудование может привести к эскалации процесса. Разумеется, при проектировании космиче-

ских кораблей и составлении «правил пребывания» экипажа делается все возможное, чтобы исключить такие происшествия. Однако принимаемые меры, как правило, основаны на знаниях, полученных в наземных лабораториях в условиях земной гравитации, и на воображаемых сценариях развития нештатных ситуаций. Именно поэтому международные эксперты сочли оправданным риск проведения целой программы КЭ по зажиганию и горению различных материалов.

В 2008–2012 гг. на МКС Американское космическое агентство НАСА проводило КЭ FLEX (FLame EXtinguishment) [1]. В этом КЭ обнаружено новое, не наблюдавшееся ранее явление радиационного затухания сферического горячего пламени вокруг крупных (2–5 мм) одиночных капель индивидуальных углеводородных горючих (метанол, *n*-гептан) с их последующим низкотемпературным «холоднопламенным» (по терминологии [1–3]) горением в условиях микрогравитации [2–4]. Такое низкотемпературное горение капель без видимого пламени, т. е. беспламенное горение, иногда сопровождалось многократными вспышками высокотемпературного («горячего») пламени.

В феврале–октябре 2017 г. на МКС в рамках программы сотрудничества Российского космического агентства «Роскосмос» и НАСА проводился другой КЭ, получивший в НАСА название Cool Flame Investigation, а в Роскосмосе — «Зарево». Цель эксперимента — изучить горение одиночных капель высших углеводородных горючих сложной структуры (*n*-додекана и его изомера, а также фарнезана (2,6,10 триметилдодекана)) в условиях невесомости и проверить, присущи ли им явления, наблюдавшиеся в КЭ FLEX. Американскими специалистами разработана и изготовлена экспериментальная установка, которую доставили грузовым кораблем на американский сегмент МКС. Там, в условиях невесомости, космонавт Роскосмоса Олег Новицкий и астронавт НАСА Пегги Уитсон под дистанционным управлением наземных служб провели пусконаладочные работы на установке и подготовили ее к работе.

Экспериментальная установка

Установка включает герметичную камеру сгорания, вспомогательные устройства и регистрирующую аппаратуру (рис. 1) и работает в автоматическом режиме. В начале опыта камера сгорания заполняется газом, моделирующим атмосферу того или иного состава, например воздухом. Далее с помощью двух выдвигаемых игл в центре камеры формируется капля той или иной горючей жидкости, например *n*-додекана, размером от 2 до 5 мм. Затем иглы убираются и к капле подводится источник зажигания: тонкие электроды с нагреваемой проволочной спиралью. Сразу после зажигания электроды удаляются, а горящая капля парит в невесомости. Весь процесс — от формирования капли до ее полного исчезновения — записыва-

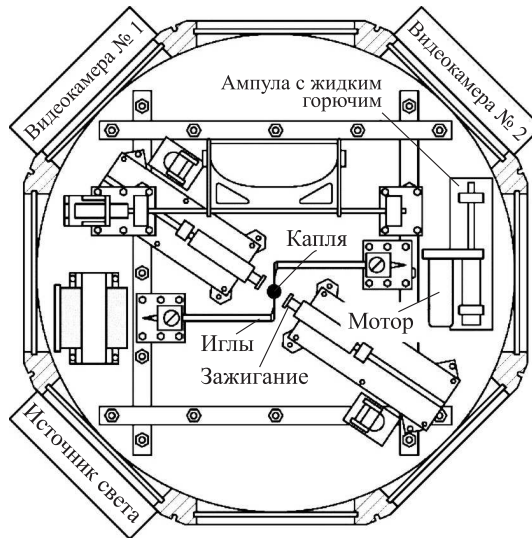


Рис. 1 Камера сгорания, вспомогательные устройства и регистрирующая аппаратура, используемые в космическом эксперименте «Зарев»

ется на несколько цифровых видеокамер разной чувствительности и разрешающей способности, сфокусированных на каплю. Кроме того, с помощью радиометров измеряется интенсивность излучения капли на разных длинах волн. Работа всей регистрирующей аппаратуры синхронизирована, а регистрируемая информация по каналам радиосвязи поступает в Центр управления космическими полетами в режиме реального времени.

В рамках программы проведены сотни экспериментов, в которых изменялись тип горючей жидкости, размеры капель, состав газовой атмосферы, а также давление газа. Эксперименты проводились при комнатной температуре газа и капель. После каждого эксперимента, газ из камеры откачивался в герметичную емкость. Экипаж следил за выполнением программы эксперимента, производил замену емкостей с газами и жидкостями, настраивал аппаратуру и при необходимости производил замену неисправных узлов. Все это требовало величайшей осторожности: любые «проливы» горючей жидкости или утечки газа, любые осколки стекла могли тут же оказаться в легких у членов экипажа. К счастью, никаких сколь-нибудь серьезных инцидентов не произошло.

Результаты экспериментов

Эксперимент показал следующее. Сразу после зажигания вокруг капли образовывался ярко светящийся шар пламени (кадр 1 на рис. 2). Через не-

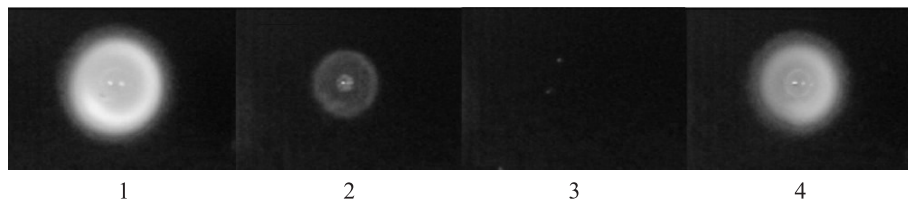


Рис. 2 Погасание капли (кадры 1 и 2), беспламенное горение капли (кадр 3) и повторная вспышка пламени капли (кадр 4) в условиях микрогравитации

сколько секунд интенсивность свечения пламени резко уменьшалась (кадр 2) и свечение вовсе исчезало (кадр 3). Однако по прошествии некоторого времени (через несколько секунд) ярко светящийся шар пламени опять возникал вокруг капли (кадр 4), а затем пламя опять исчезало. Такие вспышки и погасания пламени вокруг капли могли возникать несколько раз в течение ее «жизни». Даже если вспышек не было, капля все равно улетучивалась неожиданно быстро. При проведении аналогичного эксперимента в условиях земной гравитации ничего подобного не происходило: капля, подвешенная на тонкой ниточке, полностью сгорала в ярком светящемся пламени, только пламя капли имело не форму светящегося шара, а вытянутую форму, как у восковой свечи. В чем же причина обнаруженных различий?

Внимательный анализ видеок кадров, полученных с помощью другой, более чувствительной камеры, показал, что при горении капли в условиях микрогравитации возникает интересный эффект: между пламенем и каплей образуется уплотняющийся со временем шаровой слой из очень мелких сажевых частиц (рис. 3), так называемая «сажевая оболочка». Тот факт, что при горении капли образуется сажа, науке известен давно. Известно также, что сажа образуется внутри пламени, там, где высоки концентрация паров горючего и температура. В земных условиях под действием силы Архимеда мелкие частицы сажи, образовавшись возле капли, уносятся с горячими газами вверх. В космическом же эксперименте силы Архимеда нет, и частицы сажи накапливаются вокруг капли. По нашему мнению, именно этот эффект является первопричиной наблюдаемых различий в горении капель на земле и в невесомости.



Рис. 3 Формирование «сажевой оболочки» вокруг горячей капли

Уплотняющаяся со временем сажевая оболочка, окружающая горящую каплю в КЭ, становится своего рода тепловым экраном между пламенем и каплей. Сажевые частицы отбирают часть теплового потока, идущего от пламени на каплю, и излучают тепло в окружающее пространство. Это приводит к снижению скорости испарения капли и уменьшению притока паров горючего к пламени. Как следствие, интенсивность горения капли снижается, и пламя гаснет. В земных же условиях сажевая оболочка вокруг горящей капли непрерывно уносится с горячими газами и имеет относительно малую плотность, т. е. способность сажевой оболочки экранировать тепловой поток от пламени к капле здесь проявляется слабее.

Почему же в КЭ происходят повторные вспышки пламени и почему даже в отсутствие повторных вспышек капля исчезает значительно быстрее, чем ожидалось? Ответы на эти вопросы были получены нами с помощью компьютерных расчетов.

Результаты расчетов

Физико-математическая модель, положенная в основу расчетов, представлена в [5, 6]. Модель основана на нестационарных дифференциальных уравнениях сохранения вещества и энергии в жидкой и газовой фазах при переменных теплофизических свойствах. В постановке задачи использовано свойство сферической симметрии всех сопутствующих физико-химических процессов в условиях микрогравитации, а также концепция многокомпонентной диффузии в газовой фазе. Модель построена для постоянного давления в системе «газ–капля». Важное достоинство модели — использование детального кинетического механизма (ДКМ) окисления и горения высших углеводородов нормального строения [7], который, в частности, описывает и многостадийное низкотемпературное окисление с «холодными» и «голубыми» пламенами, и высокотемпературное горение *n*-додекана. Указанный ДКМ дополнен макрокинетическим механизмом сажеобразования [8], в котором сажа представлена эквивалентным газом с молекулярной массой 12 кг/кмоль, состоящим из сферических частиц диаметром 1 нм и плотностью 2000 кг/м³. Сажа (С) образуется в брутто-реакции



и окисляется в реакциях



Искровое зажигание, применяемое в КЭ, в расчете моделировалось размещением вокруг капли тонкого сферического слоя с высокой температурой (2000 К), приводящего к возникновению горячего пламени.

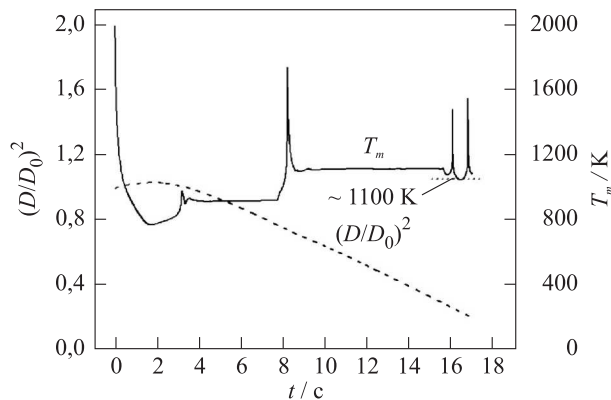


Рис. 4 Расчетные зависимости максимальной температуры газа T_m в окрестности капли *n*-додекана и отношения $(D/D_0)^2$ при ее горении в воздухе: $P = 0,1$ МПа; $D_0 = 2,8$ мм

Таким образом, модель учитывает протекание тысяч химических реакций в окрестности капли, осложненное переносом тепла и вещества в жидкости и газе, выделением тепла, образованием сажевых частиц и уносом тепла излучением.

Расчеты подтвердили нашу гипотезу о роли сажевой оболочки в явлении погасания капли в КЭ. На рис. 4 представлен пример расчета горения капли *n*-додекана начального диаметра $D_0 = 2,8$ мм в воздухе при давлении $P = 0,1$ МПа и при начальных значениях температуры капли и воздуха $T_{d0} = T_0 = 293$ К в виде зависимостей максимальной температуры газа T_m в окрестности капли (сплошная кривая) и квадрата отношения текущего диаметра капли D к начальному $(D/D_0)^2$ от времени t (штриховая кривая). После зажигания в момент времени $t = 0$ вокруг капли кратковременно возникает первичное «горячее» пламя с температурой ~ 2000 К. Процесс высокотемпературного горения сопровождается образованием сажевой оболочки внутри пламени и увеличением радиационных потерь, вызванных тепловым излучением сажевых частиц. В результате этих потерь максимальная температура газа T_m вокруг капли начинает постепенно снижаться: происходит радиационное погасание «горячего» пламени. В данном примере за время около 1,8 с максимальная температура газа снижается до ~ 780 К. За этим понижением температуры следует однократное ступенчатое повышение максимальной температуры до ~ 950 К, которая поддерживается в окрестности капли в течение почти 5 с, а далее (при $t \sim 8,5$ с) вокруг капли возникает новое «горячее» пламя. Это пламя существует в течение приблизительно 0,5 мс и сопровождается образованием сажевой оболочки внутри пламени, вызывающей его последующее радиационное погасание. Новые

вспышки горячего пламени возникают при $t \sim 16\text{--}17$ с. Между вспышками горячего пламени в расчете наблюдается квазистационарное беспламенное горение капли, при котором максимальная температура не превышает 1080–1120 К. В ходе такого процесса диаметр капли D непрерывно уменьшается, а отношение $(D/D_0)^2$ падает почти линейно, как это обычно происходит при горении капли.

Расчеты показали, что в окрестности капли даже после погасания первичного пламени и на фоне диффузионного рассеяния первичной сажевой оболочки могут протекать химические реакции, в том числе цепные экзотермические реакции. В связи с тем, что температура газов, окружающих каплю сразу после погасания пламени, относительно мала (около 1000 К вместо ~ 2000 К в пламени), эти реакции называют низкотемпературными. С течением времени в низкотемпературных реакциях нарабатываются активные промежуточные продукты, главный из которых — пероксид водорода. По достижении некоторой критической концентрации пероксид водорода термически разлагается с образованием очень активных гидроксильных радикалов:



быстро вступающих в экзотермические реакции с другими промежуточными продуктами, вызывая вторичную вспышку пламени вокруг капли. За вторичной вспышкой следует образование вторичной сажевой оболочки, которая впоследствии приводит к погасанию пламени, и так до полного исчезновения капли. При определенных условиях интенсивность вторичных вспышек очень мала, так что внешне горение капли протекает как «беспламенное». Поскольку при этом температура газов в окрестности капли выше комнатной температуры, капля улетучивается значительно быстрее, чем в холодном газе.

Заключение

Таким образом, при выполнении КЭ СФИ-«Зарев» получены новые и очень ценные научные сведения о различиях в горении капель на земле и в невесомости. Тот факт, что компьютерное моделирование воспроизводит феноменологию явлений, наблюдавшихся в КЭ, означает, что используемая физико-математическая модель имеет прогностическую силу и ее (модель) можно использовать для анализа различных сценариев развития нештатных ситуаций с возгораниями и пожарами на пилотируемых космических кораблях. Если взять шире, то эту модель можно использовать для решения других прикладных задач, таких как выбор условий работы жидкостного ракетного двигателя, воздушно-реактивного двигателя, дизеля или обычного парового котла, скажем на сжигании мазута для достижения минимального выхода сажи, а также выбор присадок к топливу, обеспечивающих минимальный выход сажи при горении.

В ближайшем будущем планируется модифицировать эту модель для экспресс-анализа результатов предстоящего международного КЭ «Адамант», запланированного к проведению на МКС в 2019 г. В эксперименте «Адамант» будет изучаться сферическое газовое пламя, формируемое с помощью подачи через пористую сферу горючего газа в атмосферу окислителя или окислителя в атмосферу горючего газа. Цель эксперимента «Адамант» — определить условия, при которых сажеобразование в пламени полностью отсутствует.

Литература

1. https://www.nasa.gov/mission_pages/station/research/experiments/666.html.
2. *Dietrich D. L.* MCDA/FLEX // AIAA Aerospace Sciences Meeting. — Orlando, FL, USA, 2010. doi: 10.2514/6.2010-1110.
3. *Farouk T., Dryer F. L.* Microgravity droplet combustion: Effect of tethering fiber on burning rate and flame structure // *Combust. Theor. Model.*, 2011. Vol. 15. No. 4. P. 487–515. doi: 10.1080/13647830.2010.547601.
4. *Nayagam V., Dietrich D. L., Ferkul P. V., et al.* Can cool flames support quasi-steady alkane droplet burning? // *Combust. Flame*, 2012. Vol. 159. No. 13. P. 3583.
5. *Фролов С. М., Басевич В. Я., Медведев С. Н.* Моделирование низкотемпературного окисления и горения капель // *Докл. Акад. наук*, 2016. Т. 470. №4. С. 427–430.
6. *Фролов С. М., Басевич В. Я., Медведев С. Н., Фролов Ф. С.* Низкотемпературное беспламенное горение крупной капли *n*-додекана в условиях микрогравитации // *Хим. физика*, 2018. Т. 37. №4. С. 38–50.
7. *Басевич В. Я., Беляев А. А., Посвянский В. С., Фролов С. М.* Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов: переход от C_1 – C_{10} к C_{11} – C_{16} // *Хим. физика*, 2013. Т. 32. №4, С. 87–96.
8. *Басевич В. Я., Медведев С. Н., Фролов С. М., Фролов Ф. С., Vasara V., Priesching P.* Макрокинетическая модель для расчета эмиссии сажи в дизеле // *Горение и взрыв*, 2016. Т. 9. №3. С. 36–47.

LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF A LIQUID FUEL
DROPLET IN MICROGRAVITY CONDITIONS**F. S. Frolov^{1,2}, V. Ya. Basevich¹, and S. M. Frolov^{1,2}**

¹N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics
of the Russian Academy of Sciences
Moscow, Russia

²Scientific Research Institute for System Analysis
Russian Academy of Sciences
Moscow, Russia

During American–Russian space experiment CFI (Cool Flame Investigation)–Zarevo, new and very valuable scientific data on the differences in the burning of liquid fuel drops on the ground and in microgravity were obtained. Computer simulation was found to reproduce well the phenomena observed in the space experiment: radiative extinguishment of high-temperature (“hot”) flame and low-temperature flameless oxidation of the droplet accompanied sometimes by multiple flashes of hot flame. This means that the mathematical model used has a predictive capability and can be used to analyze various scenarios for the development of accidents with fires on manned spacecraft. To put it more broadly, this model can be used to solve other applied problems, such as choosing the operating conditions of a liquid-propellant rocket engine, an air-breathing engine, a diesel engine, or a conventional steam boiler, for example, burning fuel oil to achieve a minimum yield of soot, as well as the choice of additives to the fuel, providing a minimum yield of soot during combustion.