

**УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ СТАЦИОНАРНОЙ  
ГЕТЕРОГЕННОЙ ДЕТОНАЦИИ**

© 2005 г. В. Я. Басевич, С. М. Фролов, В. С. Посвянский

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

Поступила в редакцию 01.10.2004

Расчетными исследованиями показано, что существование гетерогенной детонации в капельных смесях обусловлено главным образом наличием в исходной смеси достаточного количества горючего в паровой фазе. Анализ детонационной способности мелкодисперсных капельных смесей проведен на основе сравнения характерных времен тепловыделения в волнах газовой и гетерогенной детонации при прочих равных условиях. В качестве критерия детонационной способности принято характерное время реакции, равное 100 мкс, которое приближенно соответствует условиям на пределе распространения газовой детонации в стехиометрических углеводородовоздушных смесях при нормальном начальном давлении.

**1. ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы возобновился интерес к разработке импульсных двигательных и энергетических установок со сжиганием топлива в бегущей детонационной волне (ДВ) [1, 2]. Наиболее приемлемым способом сжигания топлива в таких установках считают гетерогенную детонацию. Это связано с различными эксплуатационными требованиями, в частности, с требованием безопасности рабочего процесса.

В отличие от классической газовой детонации [3, 4], которая распространяется в предварительно перемешанной взрывчатой смеси, гетерогенная детонация распространяется в двухфазной среде, состоящей из газообразного окислителя и капель горючего [4]. В соответствии с существующим пониманием явления процессу тепловыделения в волне гетерогенной детонации предшествует смесеобразование. Взрывчатая смесь образуется в результате аэродинамического дробления капель в газовом потоке за лидирующей ударной волной (УВ), частичного испарения фрагментов дробления и молекулярного смешения паров горючего с окислителем. Тепловыделение начинается с очагового самовоспламенения частично перемешанной смеси. Дальнейшее распространение реакции в пространстве во многом определяется локальным составом смеси. Здесь, по-видимому, возможны все известные режимы распространения реакции [5]: ламинарные и турбулентные, диффузионные и гомогенные пламена, “спонтанные” пламена и переходные режимы горения с ударными волнами. При частичном предварительном испарении капель в исходной смеси самовоспламенение вещества за УВ наступает раньше. Кроме того, возрастает вклад стадии самовос-

пламенения в общее тепловыделение. В пределе, когда почти все топливо находится в паровой фазе, волна гетерогенной детонации вырождается в газовую детонацию.

Несмотря на указанное различие механизмов тепловыделения в газовой и гетерогенной детонации, в термодинамическом смысле такие волны во многом подобны: при прочих равных условиях они распространяются с близкими скоростями, особенно при малой массовой доле горючего в смеси. Более того, подобны и механизмы распространения таких волн: они распространяются благодаря сильной обратной связи между лидирующей УВ и тепловыделением. В газозвеси очень мелких частиц (например, двухмикронных капель н-декана) в кислороде наблюдали [4] практически такую же структуру зоны реакции гетерогенной детонации, как и в соответствующей газовой детонации, т.е. длина зоны реакции была соизмерима с размером детонационной ячейки. Из соображений устойчивости комплекса “УВ–зона реакции” следует, что, вообще говоря, длины зон реакции в волнах гетерогенной и газовой детонации не должны различаться значительно. В противном случае была бы невозможна та сильная обратная связь, которая необходима для стационарного распространения детонации со скоростью, близкой к скорости волны в газе. Небольшие различия в длинах зон реакции возможны, по-видимому, благодаря дополнительным “стабилизирующим” эффектам, вызванным торможением газа на частицах [6].

В существующих моделях гетерогенной детонации используют осредненное описание процессов в зоне реакции [7–16]. Предполагают, что скорость тепловыделения определяется либо ско-

ростью испарения капель (мелкие частицы), либо скоростью дробления капель (относительно крупные частицы), и кинетические особенности реакций окисления горючего вообще не принимают во внимание. В некоторых моделях учитывают существование периода индукции тепловыделения [14]. Для этой цели используют эмпирические соотношения для задержки воспламенения, зависящие от средней температуры газа за УВ.

Поскольку осредненное описание зоны реакции при гетерогенной детонации не вполне учитывает сложные физико-химические процессы, описанные выше, представляется важным рассмотреть задачу о самовоспламенении и горении капель горючего в газовом потоке за УВ. На основе решения такой задачи можно оценить удельную скорость тепловыделения в волне гетерогенной детонации. Сравнив эту скорость со скоростью тепловыделения в зоне реакции газовой детонации при одинаковом составе взрывчатой смеси и приняв во внимание отмеченное подобие детонационных волн в газах и в капельных смесях, можно найти приближенные условия существования стационарной гетерогенной детонации. В частности, таким способом можно оценить максимальный размер капель, при котором скорость тепловыделения в зоне реакции еще не ниже скорости тепловыделения в гомогенной горючей смеси того же состава или состава, близкого к предельному. Применительно к ламинарному пламени в капельной смеси оценки такого рода получены опытным путем в [17, 18]. В [18] для стехиометрических изооктановоздушных смесей при атмосферном давлении показано, что при начальном диаметре капель меньше 25–30 мкм скорости пламени в капельной и газовой смесях практически совпадают. Этот результат очень важен для интерпретации механизма распространения пламени и свидетельствует о том, что мелкие капли полностью испаряются в зоне прогрева пламени. Математическое моделирование распространения пламени в капельной смеси дает значение, близкое к этой величине [19].

Цель данной работы – оценить максимальный размер частиц и минимальную начальную концентрацию паров горючего, необходимые для существования стационарной гетерогенной детонации в двухфазной капельной смеси с мелкими (недробящимися) каплями. Время испарения и сгорания капель определяли с помощью неэмпирической модели испарения и горения капель [20, 21], учитывающей коллективные эффекты.

## 2. КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Как известно, между механизмами горения и самовоспламенения есть принципиальное разли-

чие. При распространении пламени горючая смесь воспламеняется за счет теплопроводности и диффузии активных частиц из высокотемпературной зоны реакции. При самовоспламенении тепловых и активных центры извне не привносятся, поэтому вначале ускорение реакции происходит медленнее. В детальном кинетическом механизме низкая начальная скорость реакции при самовоспламенении обусловлена медленными процессами зарождения цепей.

Применение детальных кинетических механизмов при расчете самовоспламенения и горения капель оказалось невозможным вследствие больших затрат машинного времени. Поэтому для описания горения использовали глобальный кинетический механизм (см. реакции № 1–6 в табл. 1, для реакции № 1 – строка “горение”), предложенный ранее для моделирования турбулентного горения воздушных смесей углеводородов [22–24]. Этот механизм основан на анализе химического процесса при распространении ламинарного пламени.

Учитывая особенности процесса самовоспламенения, в механизм реакций табл. 1 необходимо внести изменения. В области высоких температур, характерных для состояния ударно-сжатого газа за детонационным фронтом (температура  $T > 1300$  К), это сделать нетрудно: достаточно изменить кинетические параметры первой (лимитирующей) реакции. При температурах ниже 900 К кинетический механизм окисления у парафиновых углеводородов резко изменяется и начинает проявляться так называемая многостадийность, ускоряющая химический процесс. В этом случае, по-видимому, необходимо пересмотреть весь механизм реакций табл. 1.

Для определения кинетических параметров лимитирующей реакции использовали опытные данные, относящиеся к задержкам самовоспламенения гомогенных воздушных смесей *n*-гептана, изооктана, а также различных бинарных смесей этих углеводородов в температурном интервале  $1600 > T > 1200$  К. При этих температурах задержки самовоспламенения для всех смесей имеют достаточно близкие значения (точки на рис. 1, см. [25]). В табл. 1 (для реакции № 1 – строка “самовоспламенение”) указаны оптимальные значения кинетических параметров для *n*-гексана, *n*-гептана и *n*-гексадекана – углеводородов, для которых ниже приведены результаты расчетов. Прямая на рис. 1 соответствует расчетам задержек самовоспламенения для гомогенных стехиометрических смесей *n*-гептана с воздухом при давлении 1.5 МПа. Новый механизм описывает химический процесс самовоспламенения, ответственный за тепловыделение с учетом диссоциации и разветвления.

Разработанный механизм проверили на задаче о самовоспламенении капли *n*-гептана. Проверку

Таблица 1. Глобальный механизм самовоспламенения и горения парафиновых углеводородов

№ реакции	Реакция	Тепловой эффект $H$ , ккал/моль	Прямая			Обратная		
			$A$ моль, л, с	$m$	$E$ , ккал/моль	$A$ , моль, л, с	$m$	$E$ , ккал/моль
1	$C_nH_{2n+2} + (n + 0.5)O_2 = nCO + (n + 1)H_2$	$H_1$	$6.0E + 13/p$ $7.0E + 14/p$	0 0	50 50	самовоспламенение горение		
2	$H_2 + H_2 + O_2 = H_2O + H_2O$	114	$7.0E + 13/p^{0.5}$	0	21			
3	$CO + CO + O_2 = CO_2 + CO_2$	134	$8.5E + 12/p^{1.5}$	0	21			
4	$H_2O + CO = H_2 + CO_2$	10	$1.0E + 12/p$	0	41.5	$3.1E + 13/p$	0	49.1
5	$H_2O + M = R + R + M$	-109	$2.8E + 17/p^{0.5}$	0	120	$9.5E + 12/p$	1	0
6	$R + O_2 + H_2 = R + R + R + H_2$	-4	$4.5E + 14/p$	0.5	16.4			
7	$C_nH_{2n+2} + O_2 + N_2 = C_nH_{2n+2} + NO + NO$	-43	$k_7A_1/p^2$	0	50			
8	$O_2 + N_2 = NO + NO$	-43	$1.7E + 17$	-0.5	136	$4.1E + 15$	0.5	93.3
9	$C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n+2} = 2nC + (2n + 2)H_2$	$H_9$	$A_9/p$	0	41.5			
10	$C + C + O_2 = CO + CO$	394	$2.6E + 14/p$	0	0			

Примечание. Скорость реакции № 1 рассчитывается как  $W_1 = A_1 T^{m_1} \exp(-E_1/RT)[C_nH_{2n+2}][O_2]$ ; давление  $p$  – в атм; другие параметры следующие:  $H_1 = 535$  и  $614$  ккал/моль соответственно при  $n = 6$  и  $7$ ;  $k_7 = 8.7$  и  $10.6$  соответственно при  $n = 6$  и  $7$ ;  $H_9 = -2090$  и  $-2430$  ккал/моль соответственно при  $n = 6$  и  $7$ ;  $A_9 = 2.0E + 12$  и  $40E + 12$  моль, л, с соответственно при  $n = 6$  и  $7$ .

проводили, не изменяя кинетические константы первой реакции. Детальное описание математической постановки задачи и метода решения приведено в [20, 21]. В расчетах варьировали начальную температуру воздуха вокруг капли –  $T_0$ , а начальную температуру капли принимали равной 293 К. Радиус расчетной области  $R$  принимали до-

статочно большим по сравнению с начальным радиусом капли  $r_0$ , так что в течение всего расчета физические параметры на границе расчетной области не изменялись. По истечении некоторого времени – задержки самовоспламенения  $\tau_i$  – в газе на некотором расстоянии от поверхности капли происходило самовоспламенение. Результаты расчета сравнили с измеренными значениями задержки самовоспламенения капель  $n$ -гептана в условиях микрогравитации [26, 27]. В табл. 2 приведены результаты сравнения.

Из рис. 1 и табл. 2 следует, что предложенный глобальный механизм самовоспламенения дает удовлетворительные результаты для задержек самовоспламенения как гомогенных, так и капельных систем. Можно предположить, что этот механизм применим не только для  $C_7H_{16}$ , но и для других углеводородов парафинового ряда (вплоть до  $C_{16}H_{34}$ ). Косвенным указанием на это является идентичность глобального кинетического механизма горения для парафиновых углеводородов  $C_1$ – $C_{14}$  при расчетах распространения ламинарного пламени [23].

### 3. ПРИБЛИЖЕННАЯ ОЦЕНКА ПРЕДЕЛЬНЫХ РАЗМЕРОВ КАПЕЛЬ ПРИ ДЕТОНАЦИИ

Предельный размер капель определяли как максимальный диаметр капель распыленного жидкого топлива, при котором средняя скорость тепловыделения в зоне реакции гетерогенной де-

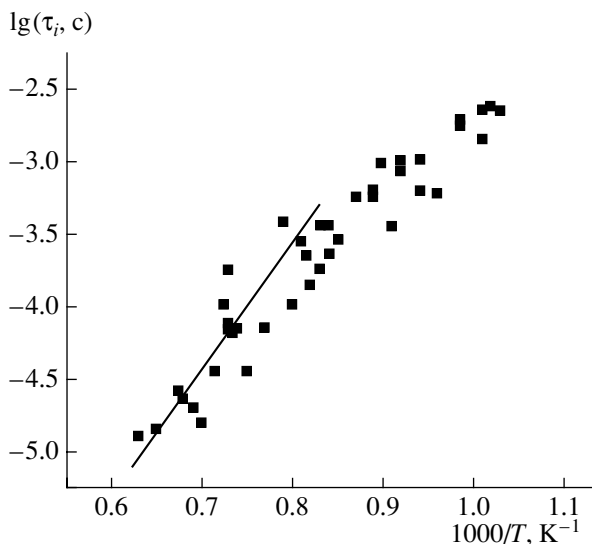


Рис. 1. Температурная зависимость задержки самовоспламенения стехиометрической  $n$ -гептановоздушной смеси при давлении 1.5 МПа. Точки – эксперимент (см. [25]), линия – расчет по кинетическому механизму табл. 1.

тонации равна средней скорости тепловыделения в зоне реакции газовой детонации на пределе ее существования (например, в трубке предельного диаметра) при одинаковом начальном составе взрывчатой смеси и одинаковом начальном давлении. При оценке предельного размера капель особое внимание уделяли его зависимости от степени предварительного испарения (СПИ) жидкости (начального содержания паров горючего в газовой фазе) – фактора, позволяющего управлять детонационной способностью капельных смесей. Рассматривали только очень мелкие капли (диаметром от 2 до 10 мкм), чтобы не учитывать эффекты дробления и скоростной релаксации. Последнее означает, что относительное движение капель и газа не учитывалось. Расчеты для более крупных капель (15–20 мкм) проводили лишь для понимания тенденций.

Чтобы оценить предельный размер частиц, рассматривали время полного сгорания капель разного начального диаметра в условиях, характерных для химического пика в ДВ. Для простоты считали, что температура и давление в химическом пике имеют значения  $T_0 = 1500$  К и  $p_0 = 3$  МПа, характерные для детонации воздушных смесей углеводородных горючих. Рассматривали капли трех жидких индивидуальных углеводородов: н-гексана, н-гептана и н-гексадекана. Для определенности проводили расчеты либо для одиночных капель, либо для капельных смесей стехиометрического состава.

Расчет проводили по следующей схеме. При заданных начальных условиях (типе топлива, диаметре капли, СПИ жидкости) следили за поведением максимальной температуры в газе. По истечении задержки самовоспламенения  $\tau_i$  максимальная температура начинала расти. После достижения заранее заданного значения максимальной температуры (2000 К) происходило переключение механизма реакции: вместо механизма самовоспламенения включался механизм горения, т.е. кинетические параметры первой лимитирующей реакции в строке “самовоспламенение” (табл. 1) заменялись параметрами в строке “горение”. В дальнейшем максимальная температура изменялась в соответствии с кинетическим механизмом горения капли.

На пределе распространения газовой детонации эффективная длина зоны реакции по порядку величины близка к предельному диаметру трубки  $d_{lim}$  [2, 28], который связан с поперечным размером детонационной ячейки  $\lambda$  эмпирическим соотношением:  $d_{lim} \approx (1\div 3)\lambda/\pi$  [2]. Для стехиометрических воздушных смесей паров углеводородов, начиная с пропана, при нормальном начальном давлении  $\lambda \approx 50\text{--}60$  мм. Учитывая, что скорость течения в области химического пика ДВ составляет  $U \approx 270\text{--}300$  м/с (в стационарной системе координат), получаем, что эффективное время ре-

Таблица 2. Сравнение расчетных и измеренных задержек самовоспламенения одиночных капель н-гептана при температуре  $T_0$  и давлении 0.1 МПа

Начальный диаметр капли, мкм	Температура воздуха, К	Задержка воспламенения, с	
		измеренная	расчетная
700	1000	0.30 [26]	0.19
1000	960	0.58 [27]	0.48

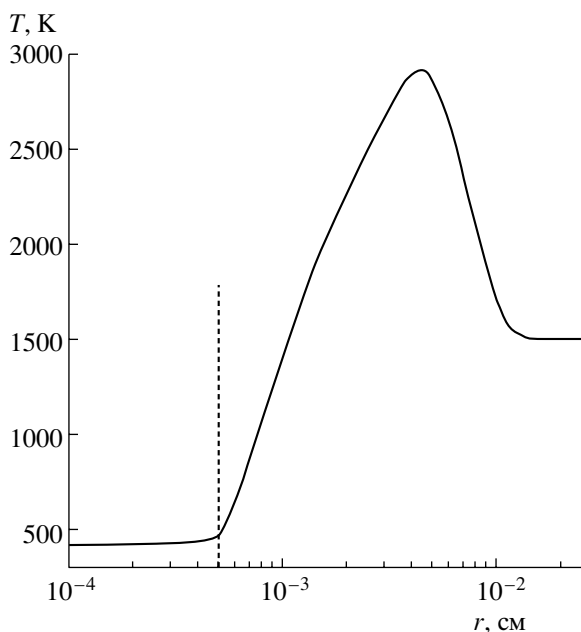
акции  $\tau_c$  на пределе газовой детонации должно быть порядка  $d_{lim}/U \sim 100$  мкс. Отсюда следует, что предельный размер капель можно оценить, например, исходя из условия  $\tau_l = \tau_c = 100$  мкс, где  $\tau_l$  – время сгорания капли. В данной работе использовали именно такой критерий существования гетерогенной детонации, распространяющейся в капельной смеси углеводородного горючего при нормальном начальном давлении.

### 3.1. Оценка предельных размеров капель на основе модели горения одиночной частицы

В литературе по математическому моделированию гетерогенной детонации обычно используют простейшие модели газификации капель, разработанные для одиночной частицы и не учитывающие коллективные эффекты. Поэтому на первом этапе исследований получали оценки для предельного диаметра капли в таком же приближении. Время сгорания капель определяли с помощью модели [20, 21]. Первоначально температуру капли задавали равной 293 К, а температуру и давление воздуха вокруг капли – равными  $T_0 = 1500$  К и  $p_0 = 3$  МПа. Как и в расчетах, описанных в разд. 2, радиус сферической расчетной области  $R$  принимали большим по сравнению с начальным радиусом капли  $r_0$ , таким, что за все время жизни капли физические параметры на границе расчетной области оставались неизменными.

На рис. 2 представлен пример расчетного радиального распределения температуры в капле н-гексана (слева от штриховой линии) и в газе (справа от штриховой линии) после самовоспламенения. Начальный диаметр капли принят относительно большим –  $d_0 = 2r_0 = 15$  мкм – по причинам, обсуждаемым позже (при рассмотрении рис. 5 и 6). Видно, что вблизи поверхности капли (штриховая линия) температура газа намного ниже температуры окружающей среды, а в пламени температура достигает значения 2900 К.

На рис. 3 приведены расчетные зависимости максимальной температуры  $T_{max}$  от времени для капель разного начального диаметра. С уменьшением диаметра капель задержки самовоспламенения уменьшаются. Оказалось, что капля диамет-

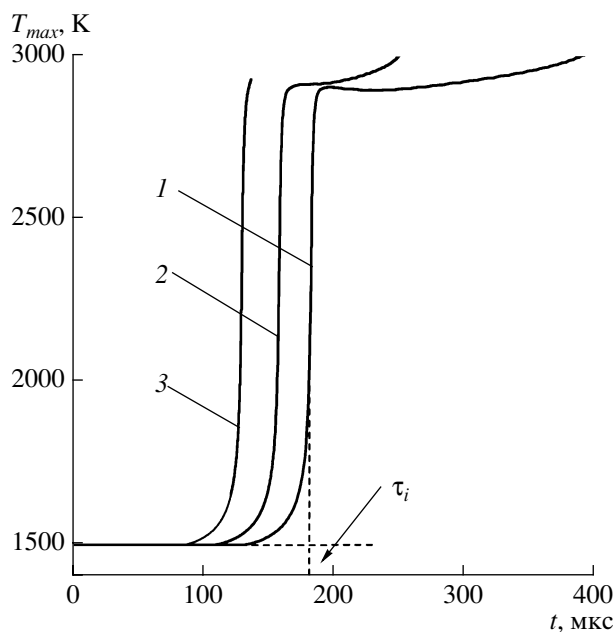


**Рис. 2.** Радиальное распределение температуры в системе капля н-гексана–воздух в момент времени 184 мкс. Штриховая линия показывает текущий радиус капли;  $d_0 = 15$  мкм,  $T_0 = 1500$  К и  $p_0 = 3$  МПа.

ром 10 мкм испаряется раньше, чем происходит самовоспламенение. Из рис. 3 следует, что даже при  $d_0 = 10$  мкм  $\tau_i > 100$  мкс.

На рис. 4а и 4б представлен пример получаемых временных зависимостей квадрата диаметра капли  $d^2(t)$  и массового содержания различных продуктов реакции в газовой фазе. В простейшей модели газификации капли, основанной на квазистационарном законе испарения, зависимость  $d^2(t)$ , как известно, линейная. В модели [20, 21] эта зависимость более сложная: вследствие термического расширения жидкости на стадии прогрева капли в функции  $d^2(t)$  обнаруживается нелинейность. По окончании периода индукции ( $\tau_i = 160$  мкс) на кривой  $d^2(t)$  наблюдается излом, и зависимость становится линейной с феноменологическим коэффициентом скорости горения капли, равным  $K = 0.015$  см<sup>2</sup>/с. Время жизни капли  $\tau_i$  определяли из условия уменьшения ее диаметра до 0.6 мкм. Например, время жизни капли на рис. 4а и 4б составило около 250 мкс.

Для анализа состава газовой фазы при самовоспламенении и горении капли ввели понятие приведенного содержания того или иного компонента. По определению, приведенное содержание  $j$ -го компонента  $I_j(t)$  – это отношение суммарной массы  $j$ -го компонента в газовой фазе в момент



**Рис. 3.** Расчетные зависимости максимальной температуры от времени при самовоспламенении капель н-гексана в воздухе ( $T_0 = 1500$  К и  $p_0 = 3$  МПа). Начальный диаметр капли: 1 –  $d_0 = 20$  мкм, 2 – 15 мкм, 3 – 10 мкм;  $\tau_i$  – задержка самовоспламенения для капли диаметром 20 мкм.

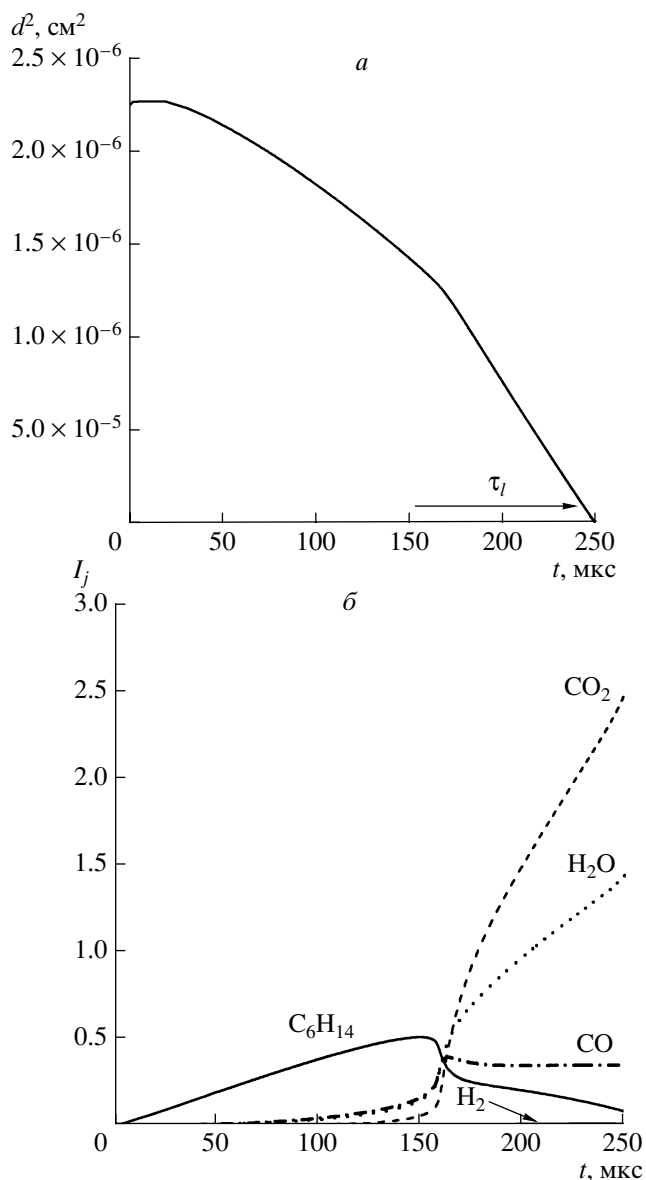
времени  $t$  к начальной массе капли  $M_0 = (4/3)\pi r_0^3 \rho_l$ , т.е.

$$I_j(t) = M_0^{-1} \int_{r(t)}^R 4\pi \xi^2 Y_j(\xi, t) d\xi,$$

где  $Y_j$  – локальная массовая концентрация  $j$ -го компонента в момент времени  $t$  и  $\rho_l$  – начальная плотность жидкости. Для горючего в дальнейшем будем использовать индекс “ $f$ ”. При этом, чтобы различать горючее, находящееся в начальный момент времени в жидкой и паровой фазах, будем использовать индексы “ $fd$ ” и “ $fg$ ”, соответственно. Таким образом,

$$I_j(t) = I_{fd}(t) + I_{fg}(t). \quad (1)$$

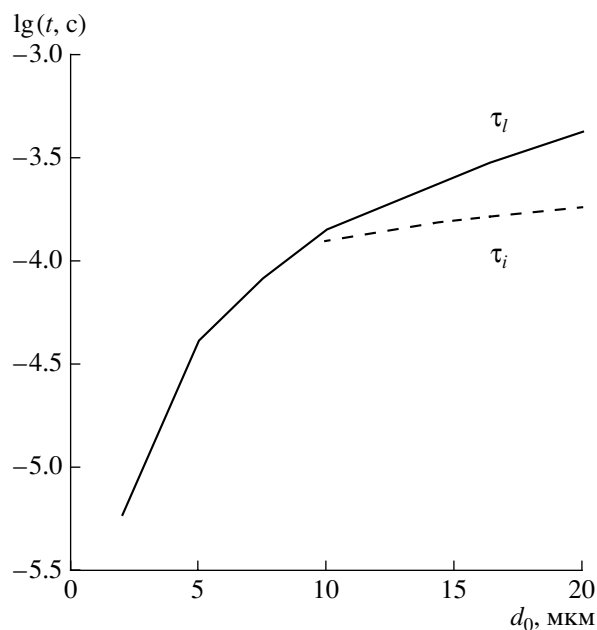
Первое слагаемое в правой части описывает ту часть  $I_f$ , которая связана с горючим, первоначально находящимся в капле. Второе слагаемое описывает ту часть  $I_f$ , которая связана с горючим, первоначально находящимся в паровой фазе, например, вследствие предварительного частичного испарения капли. По определению, СПИ горючего – это  $I_{fg}(0)$ . С течением времени приведенное содержание горючего изменяется вследствие двух процессов: испарения капли и химических превращений. Когда горючее испаряется, но не сгорает, величина  $I_{fd}$  стремится к единице. Если в газовой фазе протекают реакции окисления го-



**Рис. 4.** Расчетные зависимости квадрата диаметра капли н-гексана (а) и массового содержания различных продуктов реакции в газовой фазе (б) от времени;  $\tau_l$  – время жизни капли;  $d_0 = 15$  мкм,  $T_0 = 1500$  К и  $p_0 = 3$  МПа.

горючего, то по ходу реакции пары горючего расходуются и значение  $I_f$  в конечном счете уменьшается (в случае одиночной капли  $I_f$  стремится к нулю). Расчетная программа позволяла следить за изменением каждого слагаемого в соотношении (1).

На рис. 4б показаны зависимости  $I_j(t)$  для разных компонентов: горючего ( $C_6H_{14}$ ), CO,  $H_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  при  $I_{fg}(0) = 0$ . Видно, что в газовой фазе в течение периода индукции накапливаются пары горючего (кривая для  $C_6H_{14}$ ). После самовоспламенения часть паров горючего быстро сгорает, а затем



**Рис. 5.** Расчетные зависимости  $\tau_i$  и  $\tau_l$  для капли н-гексана в воздухе от начального диаметра при  $T_0 = 1500$  К и  $p_0 = 3$  МПа.

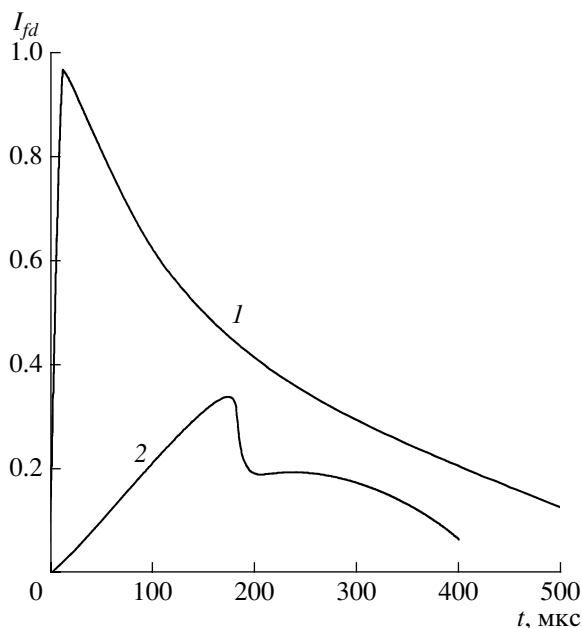
процесс расходования горючего стабилизируется и протекает с постоянной скоростью. Двуокись углерода и вода с течением времени накапливаются, а суммарные выходы прочих продуктов ( $CO$  и  $H_2$ ) незначительны.

На рис. 5 приведены расчетные зависимости  $\tau_i(t)$  и  $\tau_l(t)$ . Здесь просматривается тенденция: с уменьшением диаметра капель время их жизни  $\tau_l$  сокращается быстрее, чем задержка воспламенения  $\tau_i$ . Анализ полученных решений показал, что при диаметре капель  $d_0 < 10$  мкм самовоспламенение при  $t \leq 100$  мкс не происходило вследствие охлаждения образованной парогазовой смеси, вызванного испарением капли. В зависимости от соотношения между  $\tau_l$  и  $\tau_i$  весь диапазон размеров капель можно разбить на две области. При относительно больших размерах капель, когда  $\tau_l > \tau_i$ , вокруг них успевает образоваться сферическое пламя. В этом случае время сгорания всего топлива определяется временем существования квазистационарной структуры “капля–сферическое пламя”. При этом

$$\tau_l = K^{-1}(d_0^2 - d^2).$$

При малых размерах капель, когда  $\tau_l < \tau_i$ , концентрации паров горючего и окислителя, а также температура быстро выравниваются по всему объему расчетной области, а максимальная температура газа лишь незначительно отличается от начальной.

На рис. 6 показана расчетная зависимость приведенного содержания горючего от времени (при



**Рис. 6.** Расчетная зависимость приведенного содержания горючего от времени при  $I_{fg}(0) = 0$ ,  $T_0 = 1500$  К и  $p_0 = 3$  МПа для капель н-гексана двух размеров:  $d_0 = 3$  (1) и 20 мкм (2).

$I_{fg}(0) = 0$ ) для капель двух размеров:  $d_0 = 3$  и 20 мкм. Видно, что мелкие капли диаметром 3 мкм полностью испаряются за короткое время ( $\tau_i = 13$  мкс), и далее топливо медленно реагирует в почти изотермических условиях. Максимальная температура внутри расчетной области за все время процесса – 1503 К. За время 500 мкс испарившееся горючее не успевает полностью прореагировать: к этому времени в газовой фазе еще остается 12.8% топлива ( $I_{fd} = 0.128$ ). Крупные капли диаметром 20 мкм самовоспламеняются с задержкой  $\tau_i = 180$  мкс и начинают гореть. Однако после полного испарения таких капель при  $\tau_i = 410$  мкс в газовой фазе еще остается около 5.9% непрореагировавшего горючего ( $I_{fd} = 0.059$ ).

Таким образом, в приближении одиночной капли время сгорания капель диаметром до 10 мкм всегда превышает 100 мкс, отведенные для реакции в условиях ДВ. В соответствии с принятым критерием такие капельные смеси детонировать не будут. Этот результат принципиально расходится с традиционной оценкой детонационной способности двухфазной смеси, основанной на простейшей модели газификации одиночной капли: детонационная способность капельной смеси должна возрастать с уменьшением размера частиц ввиду быстрого испарения мелких капель. Ниже показано, что действительная причина возрастания детонационной способности капельной смеси при уменьшении начального размера частиц – не быстрое испарение мелких капель за фронтом ДВ, а влияние коллективных эффектов и СПИ жидкости.

### 3.2 Оценка предельных размеров капель с учетом коллективных эффектов

В соответствии с [20] полурасстояние между каплями в стехиометрической воздушной смеси углеводородов определяется соотношением

$$R_c \approx 1.211 r_0 (\rho_l \alpha_{st} / \rho_g)^{1/3},$$

где  $\rho_g$  – плотность газа и  $\alpha_{st}$  – стехиометрическое соотношение воздуха и горючего. Для рассматриваемых жидких углеводородов  $\rho_l = 660\text{--}770$  кг/м<sup>3</sup> и  $\alpha_{st} = 15$ . Поэтому в условиях химического пика за ДВ (при  $p_0 = 3.0$  МПа и  $T_0 = 1500$  К)  $R_c = (14 \div 15) r_0$ . В соответствии с анализом [20, 21] в таких условиях приближение одиночной капли для описания испарения и горения капельной смеси неприменимо. На втором этапе исследований получили оценки для предельного диаметра капли с учетом коллективных эффектов и использованием метода [20]. Первоначально температуру капли задавали равной 293 К, а температуру и давление воздуха вокруг капли – равными  $T_0 = 1500$  К и  $p_0 = 3.0$  МПа. В отличие от расчетов, описанных в разд. 2 и п. 3.1, радиус расчетной области  $R$  вокруг капли принимали равным размеру сферической элементарной ячейки в монодисперсной газовой смеси стехиометрического начального состава,  $R \approx R_{st} \approx 0.826 R_c$  [20]. Это означает, что отношение полной массы воздуха в элементарной ячейке к начальной массе капли равно стехиометрическому отношению воздуха и горючего (при  $I_{fg} = 0$ ), т.е.

$$I_a(0) = M_0^{-1} \int_{r_0}^{R_{st}} 4\pi \xi^2 Y_a(\xi, 0) d\xi = \alpha_{st}, \quad (2)$$

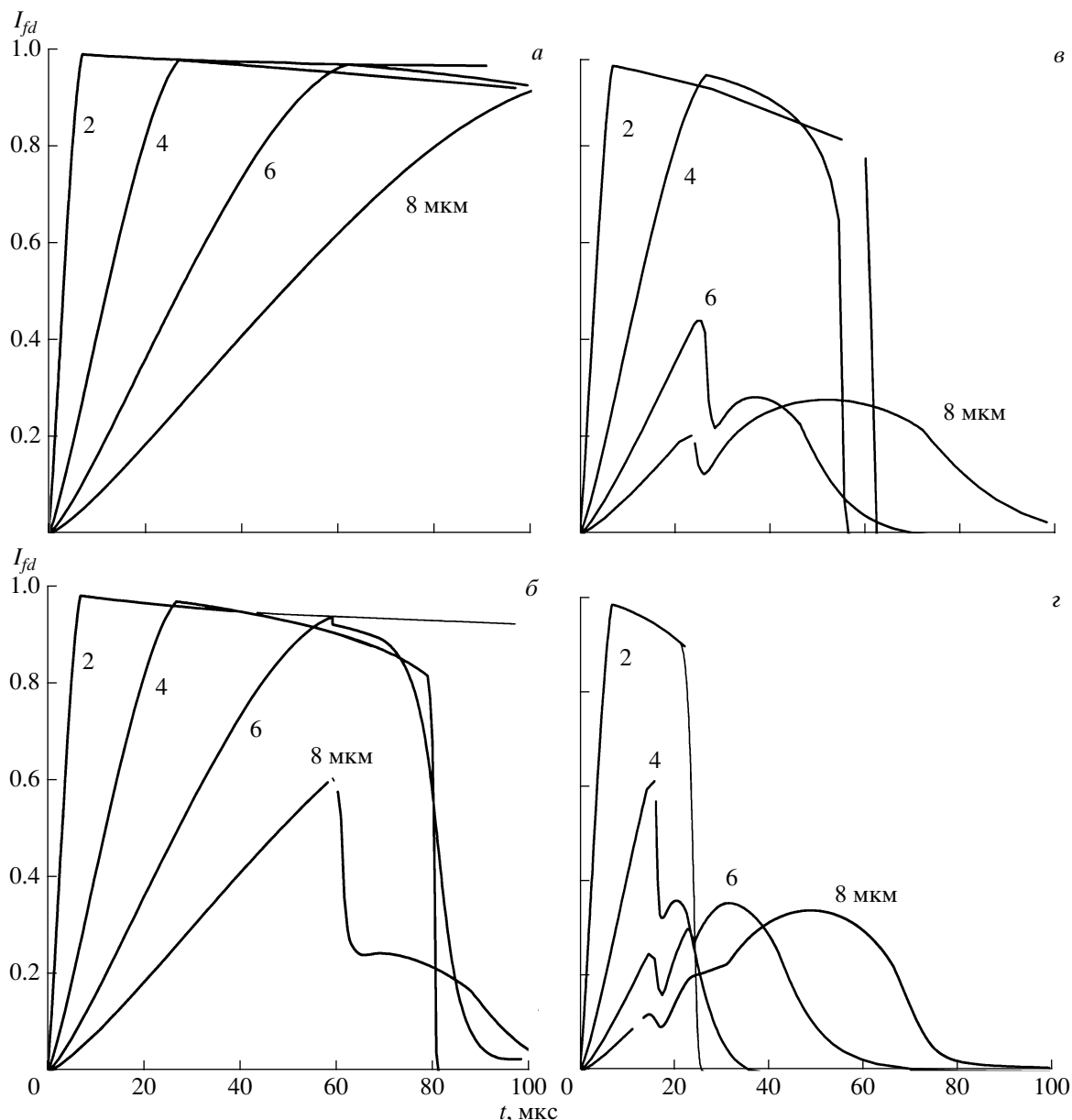
где индекс “a” относится к воздуху. В общем случае начальная масса горючего  $M_f$  включает два слагаемых

$$M_f = M_0 + M_{fg},$$

причем второе слагаемое описывает ту часть  $M_f$ , которая связана с горючим, первоначально находящимся в паровой фазе. В этом случае радиус расчетной области вокруг капли определяется из соотношения (2), в котором вместо  $M_0$  следует использовать  $M_f$ .

Поскольку постановка задачи в [20] предполагает постоянство давления  $p = p_0 = \text{const}$ , параметр  $R$  (и  $R_c$ ) зависит от времени, т.е.  $R = R(t)$ . Текущее значение  $R(t)$  определяли в процессе решения задачи, позволяя границе элементарной ячейки двигаться со средней скоростью газа в точке  $r = R$ .

На рис. 7а представлена расчетная зависимость приведенного содержания паров горючего  $I_{fd}$  от времени (при  $I_{fg} = 0$ ) для мелких (недробящихся) капель н-гептана начальным диаметром 2, 4, 6 и 8 мкм. Капли диаметром 2 мкм быстро испа-



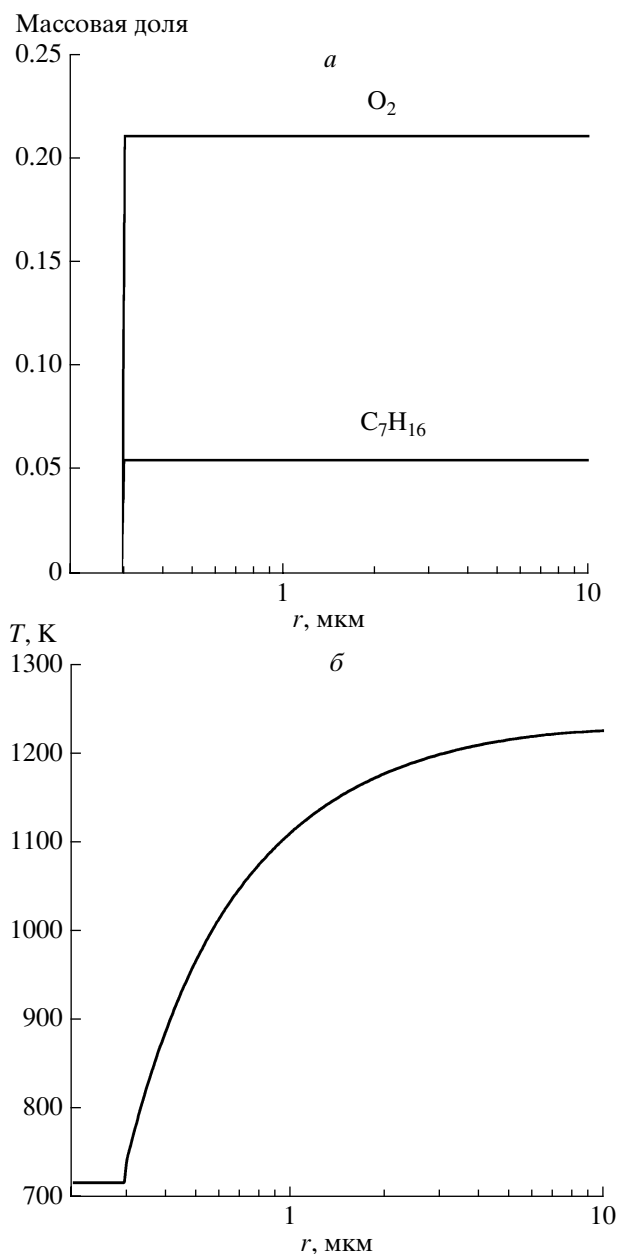
**Рис. 7.** Расчетные зависимости приведенного содержания горючего  $I_{fd}$  от времени для мелких (недробящихся) капель н-гептана начальным диаметром 2, 4, 6 и 8 мкм при  $T_0 = 1500$  К и  $p_0 = 3$  МПа; а –  $I_{fg} = 0$ , б – 0.25, в – 0.5, г – 0.75.

ряются ( $\tau_l = 5.8$  мкс), но в дальнейшем за время 100 мкс количество паров горючего в газовой фазе уменьшается незначительно, т.е. реакция практически не идет. Для лучшего понимания происходящего рассмотрим рис. 8. На рис. 8 показано радиальное распределение концентраций кислорода и горючего (рис. 8а) и температуры (рис. 8б) в расчетной области в момент времени 100 мкс. Видно, что концентрации и соотношение между горючим и кислородом мало изменяются по радиусу расчетной области и остаются приблизительно стехиометрическими. Вследствие испарения горючего температура внутри расчетной области

снизилась почти на 300 К – до значения меньше 1225 К. При такой низкой температуре за время 100 мкс реакция не успевает развиваться. Отметим, что скачок концентраций и температуры при  $r = 0.3$  мкм на рис. 8 соответствует минимальному размеру капли, при котором ее размер “замораживается”, т.е. считается, что капля полностью испарилась.

Возвращаясь к обсуждению рис. 7а, заметим, что все закономерности, обнаруженные для каплей диаметром 2 мкм, справедливы и для каплей диаметром 4, 6 и 8 мкм.





**Рис. 8.** Радиальные распределения концентраций кислорода и горючего (а) и температуры (б) в расчетной области вокруг капли н-гептана в момент времени 100 мкс при  $I_{fg} = 0$ ,  $d_0 = 2$  мкм,  $T_0 = 1500$  К и  $p_0 = 3$  МПа.

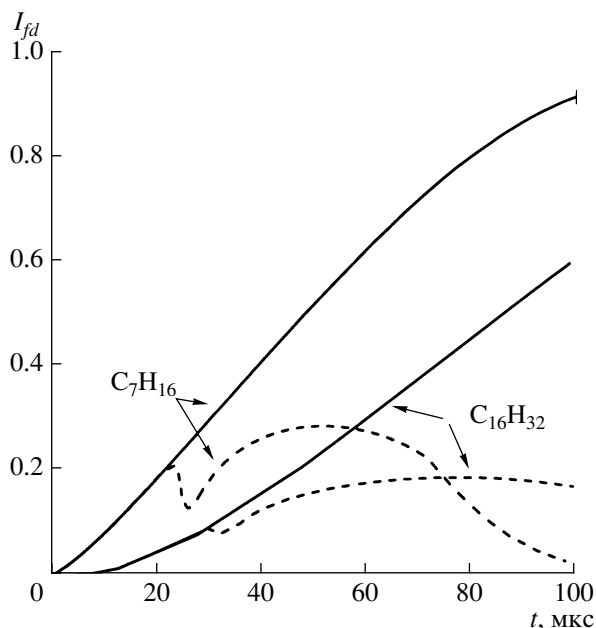
Время жизни капель значительно уменьшается, если в газовой фазе уже в начале процесса присутствуют пары горючего, например, вследствие частичного предварительного испарения капель до прихода ДВ. В этом случае  $I_{fg} \neq 0$ .

На рис. 7б, 7г представлены расчетные зависимости приведенного содержания горючего  $I_{fd}$  от времени для мелких (недробящихся) капель н-гептана начального диаметра 2, 4, 6 и 8 мкм при разных начальных значениях  $I_{fg}(0) = 0.25$  (рис. 7б), 0.5 (рис. 7в) и 0.75 (рис. 7г). Такие значения  $I_{fg}(0)$

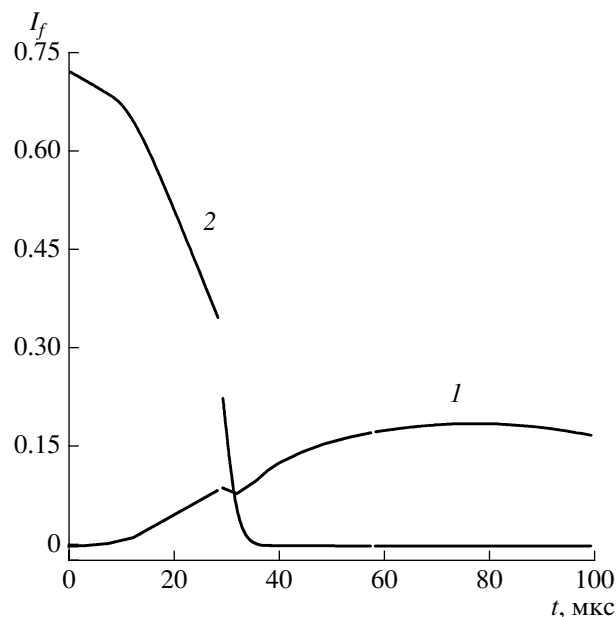
соответствуют случаям, когда в начальный момент времени 25, 50 или 75% всей массы горючего находится в паровой фазе. При этом сохранено полное стехиометрическое соотношение воздуха и горючего.

Из сравнения рис. 7б, 7г с рис. 7а видно, что при  $I_{fg} \neq 0$  в поведении кривых  $I_{fd}(t)$  обнаруживается новый признак: начиная с некоторого момента времени, значение приведенного содержания горючего резко уменьшается, т.е. происходит самовоспламенение. Например, при  $I_{fg}(0) = 0.25$  (рис. 7б) капли диаметром 6 мкм самовоспламеняются в момент времени  $t = 60$  мкс вследствие вспышки первоначально газообразного горючего. После вспышки скорость выгорания капли замедляется, что связано с переходом к диффузионно-лимитированному процессу. К моменту времени  $t = 100$  мкс остается несгоревшим приблизительно 2.5% горючего. Вспышка предиспаренного горючего в стехиометрической капельной смеси с частицами диаметром 8 мкм происходит приблизительно в то же время – через 60 мкс после ударного сжатия. Однако за 100 мкс не успевает сгореть 4.6% горючего. Самовоспламенение каплей диаметром 4 мкм происходит с задержкой примерно 80 мкс (сказывается сильное первоначальное охлаждение среды вследствие испарения), но к моменту времени 100 мкс горючее полностью сгорает. Капли диаметром 2 мкм самовоспламеняются за время, превосходящее 100 мкс. С увеличением СПИ горючего картина несколько изменяется. При  $I_{fg}(0) = 0.5$  (рис. 7в) капли диаметром 2, 4 и 6 мкм полностью сгорают за время 100 мкс, тогда как капли диаметром 8 мкм сгорают неполностью: остается непрореагировавшим примерно 2.5% горючего. Даже при  $I_{fg}(0) = 0.75$  (рис. 7г) капли диаметром 8 мкм за время 100 мкс сгорают не полностью (остается примерно 1.5% непрореагировавшего горючего). Интересно, что более крупные капли (диаметром 6 и 8 мкм) обнаруживают режимы горения с несколькими вспышками самовоспламенения.

На рис. 9 показано сравнение расчетов для каплей н-гептана и н-гексадекана при одинаковых начальных условиях. Сплошные кривые относятся к случаю  $I_{fg}(0) = 0$ , а штриховые – к случаю  $I_{fg}(0) = 0.5$ . Видно, что капли менее летучего горючего (н-гексадекана) проявляют такие же тенденции, как и капли н-гептана, однако соответствующие характерные масштабы времени увеличиваются. Например, вспышка паров н-гексадекана происходит позднее, чем вспышка паров н-гептана. В момент времени 100 мкс приведенное содержание н-гексадекана  $I_{fd}$  при  $I_{fg}(0) = 0.5$  едва достигло своего максимума, и в капле еще содержится много жидкого топлива. Это видно и из рис. 10, где отдельно представлены зависимости  $I_{fd}$  и  $I_{fg}$ . При вспышке одновременно убывает значительное количество испаренного горючего капли ( $I_{fd}$ )



**Рис. 9.** Сравнение расчетов для капель н-гептана и н-гексадекана при одинаковых начальных условиях при  $d_0 = 15$  мкм,  $T_0 = 1500$  К и  $p_0 = 3$  МПа. Сплошные кривые –  $I_{fg}(0) = 0$ , штриховые –  $I_{fg}(0) = 0.5$ .



**Рис. 10.** Расчетные зависимости  $I_f(1)$  и  $I_f(2)$  для капли н-гексадекана при  $d_0 = 8$  мкм,  $I_{fg}(0) = 0.5$ ,  $T_0 = 1500$  К и  $p_0 = 3$  МПа.

и горючего газовой фазы ( $I_{fg}$ ), но последнее во вспышке практически полностью сгорело, а горючему капле еще предстоит сгореть в диффузионном пламени.

Таким образом, детонационная способность капельных смесей определяется главным образом СПИ горючего. Учет аэродинамического дробления капель, по-видимому, не сильно повлияет на этот вывод. Дело в том, что характерное время дробления относительно крупных капель в ДВ – порядка микросекунды, а фрагменты дробления имеют размеры нескольких микрон. В этих условиях выполняются все исходные предпосылки модели, используемой в данной работе. Что касается учета скоростной релаксации частиц, то этот фактор может несколько увеличить скорость испарения капель и повлиять на количественные оценки, приведенные выше. Однако, поскольку для частиц с  $d_0 < 10$  мкм характерное время скоростной релаксации в ДВ не превышает десять микросекунд, можно ожидать, что главный вывод работы останется в силе.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ условий существования гетерогенной детонации. Анализ основан на сравнении характерных времен тепловыделения в волнах газовой и гетерогенной детонации при прочих равных условиях. В качестве критерия детонационной способности принято характерное время реакции, равное 100 мкс, которое приблизительно

соответствует условиям на пределе распространения газовой детонации в стехиометрических углеводородовоздушных смесях при нормальном начальном давлении. Проведены расчеты самовоспламенения и сгорания очень мелких (недробящихся) капель индивидуальных жидких углеводородов с разной летучестью паров в условиях химического пика ДВ – при температуре 1500 К и давлении 3 МПа. Использовано два приближения: приближение одиночной капли и приближение газозвеси взаимодействующих капель (с учетом коллективных эффектов).

Показано, что в приближении одиночной капли условие существования гетерогенной детонации не выполняется. Учет коллективных эффектов и предварительного испарения жидкости показал следующее. Капли н-гептана диаметром 8 мкм не успевают прореагировать за 100 мкс даже при 75-процентном начальном содержании паров горючего в газовой фазе и, следовательно, не могут поддерживать стационарное распространение ДВ. Капли н-гептана диаметром 2 и 6 мкм могут поддерживать детонацию при начальном содержании паров горючего в газовой фазе не ниже 50%. Для капель н-гептана диаметром 4 мкм минимальное значение концентрации паров горючего в газовой фазе равно 25%. При переходе к менее летучему горючему (н-гексадекану) указанные закономерности сдвигаются в сторону меньших размеров капель и больших начальных концентраций горючего в паровой фазе.

Полученные качественные оценки согласуются с данными опытов [29]. В [29] показано, что гетерогенная детонация стехиометрической воздушной смеси топлива JP-10 (индивидуальный углеводород  $C_{10}H_{16}$ ) может распространяться только при диаметре капель, меньшем 3 мкм, и содержании топлива в газовой фазе не менее 75% (т.е. при  $I_{fg}(0) \geq 0.75$ ). Для получения такой СПИ топлива в [29] использовали предварительный разогрев гетерогенной топливно-воздушной смеси до 370 К (начальное давление смеси – 0.05 МПа).

Таким образом, 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 смеси даже весьма летучих углеводородных горючих не способны поддерживать волну гетерогенной детонации. Это означает, что СПИ горючего является важнейшим параметром управления детонационной способностью капельных смесей. В связи с этим одно из перспективных направлений исследований, направленных на создание импульсных детонационных установок на жидком топливе – использование смесевых композиций, содержащих два или несколько жидких топлив с разной летучестью паров.

Работа выполнена при поддержке Международным научно-техническим центром (проект № 2740).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов С.М. // Тяжелое Машиностроение. 2003. № 9. С. 18.
2. Roy G.D., Frolov S.M., Borisov A.A., Netzer D.W. // Progress in Energy and Combust. Science. 2004. V. 30. № 6. P. 545.
3. Зельдович Я.Б., Компанец А.С. Теория детонации. М.: Гостехтеориздат, 1955.
4. Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. Новосибирск: Изд-во ИГ СО РАН, 2003.
5. Зельдович Я.Б. // Combust. and Flame. 1980. V. 39. № 2. P. 211.
6. Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Губин С.А. // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11. № 6. С. 909.
7. Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Губин С.А., Когарко С.М., Подгребенков А.Л. // Физика горения и взрыва. 1970. № 3. С. 374.
8. Борисов А.А., Гельфанд Б.Е. // ЖПМТФ. 1970. № 5. С. 85.
9. Borisov A.A., Gelfand B.E., Gubin S.A., Kogarko S.M., Podgrebenkov A.L. // Astronautica Acta. 1970. V. 15. P. 411.
10. Ждан С.А. // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12. № 4. С. 586.
11. Ждан С.А. // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13. № 2. С. 258.
12. Gubin S.A., Sichel M. // Combust. Sci. Technol. 1977. V. 17. № 3–4. P. 109.
13. Eidelman S., Burkat A. // AIAA J. 1980. V. 18. № 9. P. 1103.
14. Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Губанов А.В. // Archivum Combust. 1981. V. 1. № 3/4. P. 243.
15. Ждан С.А., Воронин Д.В. // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 4. С. 112.
16. Sichel M. // Numerical Approaches to Combustion Modeling / Eds. Oran E.S., Boris J.P. Progress in Astron. Aeron. Sci. ser. V. 135. New York: AIAA Inc., 1991. P. 447.
17. Burgoyne J.H., Cohen L. // Proc. Roy. Soc. 1954. V. A225. P. 375.
18. Ballal D.R., Lefebvre A.H. // Proc. 18th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Institute, 1982. P. 312.
19. Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М. // Хим. физика. 2000. Т. 19. № 10. С. 89.
20. Фролов С.М., Басевич В.Я., Посвянский В.С., Сметанюк В.А. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 7. С. 49.
21. Frolov S.M. // Intern. Conf. on Combust. and Detonation. Zel'dovich Memorial, 2004. CD. Paper № OP-07.
22. Басевич В.Я., Беляев А.А., Евлампиев А.В., Посвянский В.С., Фролов С.М. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 3. С. 58.
23. Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М., Евлампиев А.В. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 11. С. 21.
24. Басевич В.Я., Фролов С.М., Беляев А.А. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 9. С. 112.
25. Басевич В.Я., Беляев А.А., Брандштетер В., Нейгауз М.Г., Таул Р., Фролов С.М. // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. № 6. С. 15.
26. Takei M., Kobayashi H., Niioka T. // Intern. J. Microgravity Res. and Appl. Microgravity Sci. Technol. 1993. V. VI/3. P.184.
27. Niioka T., Kobayashi H., Mito D. // IVTAM Sympos. on the Mechanics and Combust. of Droplet and Sprays. Tainan. 1994. P. 367.
28. Агафонов Г.Л., Фролов С.М. // ЖПМТФ. 1994. Т. 28. № 2. С. 92.
29. Brophy C.M., Netzer D.W., Sinibaldi J., Johnson R. // High-Speed Deflagration and Detonation / Eds. Roy G., Frolov S., Netzer D., Borisov A. M.: Elex-KM Publ., 2001. P. 207.