

На правах рукописи

УДК 534.222.2

МЕДВЕДЕВ Сергей Николаевич

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ, ГОРЕНИЯ
И ДЕТОНАЦИИ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ
УГЛЕВОДОРОД – ВОДОРОД – ВОЗДУХ**

01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА-2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Фролов С.М. (ИХФ РАН)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Марков В.В. (МИ РАН)
доктор физико-математических наук
Слуцкий В.Г. (ИХФ РАН)

Ведущая организация: Московский Государственный Технический
Университет им. Н.Э. Баумана

Защита состоится «25» мая 2011 г. в 14:00 на заседании Диссертационного совета Д.002.012.02 при Учреждении Российской академии наук Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХФ РАН.

Автореферат разослан «25» апреля 2011 г.

Учёный секретарь Диссертационного совета

к. ф.-м. н. Голубков М.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Работа направлена на решение актуальных проблем энергосбережения и энергоэффективности, а также промышленной безопасности.

В процессе поиска и разработки новых энергосберегающих технологий в последние годы возрос интерес к детонационному сжиганию топливно-воздушных смесей (ТВС). Известно, что термодинамический цикл с детонационным сжиганием топлива энергетически более эффективен, чем другие циклы, традиционно используемые в энергетике и на транспорте. В развитых странах мира в настоящее время активно работают над созданием энергопреобразующих устройств нового типа: мощных промышленных импульсно-детонационных горелочных устройств (ИДГУ) и импульсно-детонационных двигателей (ИДД) для летательных аппаратов на основе детонационного цикла. В качестве горючих для таких устройств планируют использовать широко распространенные газообразные и жидкие углеводороды: природный газ, пропан-бутан, бензин, авиационный керосин и дизельное топливо, что связано с развитой инфраструктурой их производства и сбыта. Поскольку эти горючие, вообще говоря, не предназначены для детонационного сжигания, необходимо искать пути модификации их характеристик, в частности, повышения их детонационной способности. Одно из возможных решений – использовать для этой цели добавки водорода – альтернативного топлива с широкими концентрационными пределами детонации и высокой детонационной способностью, объемы мирового производства которого непрерывно возрастают.

В области промышленной безопасности по-прежнему актуальны проблемы предотвращения разрушительных случайных взрывов. Несмотря на то, что системы безопасности на производстве постоянно совершенствуются, количество аварий и несчастных случаев, связанных с химическими взрывами, остается большим. В частности, это относится к водороду. Взрывы водорода нельзя полностью предотвратить никакими превентивными мерами, за

исключением мер, направленных на существенное снижение или подавление его высокой химической активности. К таким мерам относится химическое ингибирование. Недавно, благодаря циклу работ под руководством *В.В. Азатяна*, выяснилось, что некоторые углеводороды служат эффективными ингибиторами горения, самовоспламенения и детонации водорода. В связи с этим исследования детонационной способности смесей водорода с углеводородами представляется весьма актуальными и важными для понимания механизмов ингибирования и поиска наиболее эффективных ингибиторов.

Цель работы

Цель работы – теоретическое исследование реакционной способности воздушных смесей углеводородов с водородом применительно к энергопреобразующим устройствам нового типа (ИДГУ и ИДД) и к задачам водородной безопасности.

Задачи работы

В работе решались следующие задачи:

- (1) Численное моделирование перехода ударной волны (УВ) в детонацию в трубе, заполненной метано-воздушной смесью. Облегчение условий инициирования детонационной волны (ДВ) путем установки в трубе профилированного центрального тела, оптимизации профиля тела и добавления в смесь водорода.
- (2) Численное моделирование детонации водородно-воздушных смесей в трубах. Влияние добавок углеводородов на концентрационные пределы детонации. Механизмы ингибирования детонации водорода добавками углеводородов.
- (3) Численное моделирование самовоспламенения и горения газозвесей капель углеводородных горючих в воздухе. Оценка детонационной способности капельных ТВС. Влияние добавок водорода на реакционную способность гибридных смесей «жидкое горючее – воздух – водород».

Научная новизна

- (1) Предложен новый способ снижения энергии прямого инициирования

детонации путем установки в трубе центрального тела специальной формы. С помощью численной оптимизации найден профиль центрального тела, максимально облегчающий условия перехода УВ в ДВ в трубе со стехиометрической метано-воздушной смесью.

- (2) Предложен новый комбинированный способ снижения энергии прямого инициирования детонации путем установки в трубе центрального тела специальной формы и добавления в горючую смесь водорода. Показано, что добавки водорода существенно облегчают условия инициирования ДВ в стехиометрической метано-воздушной смеси.
- (3) Впервые проведены расчеты скорости распространения, структуры зоны реакции и концентрационных пределов стационарной детонации водородно-воздушных смесей с добавками углеводородов в трубах с учетом потерь в стенки. Предложен механизм ингибирования детонации водорода добавками непредельных углеводородов.
- (4) Впервые проведены расчеты самовоспламенения и горения капельных газовзвесей *n*-гептана и *n*-декана в воздухе с применением полной модели прогрева и испарения капли и детального кинетического механизма окисления горючего. Получены оценки детонационной способности капельных газовзвесей при разной степени предварительного испарения горючего.
- (5) Впервые проведены расчеты самовоспламенения и горения капельных газовзвесей *n*-гептана и *n*-декана при добавлении в воздух водорода. Показано, что реакционная способность гибридных смесей «жидкое горючее – воздух – водород» не всегда выше, чем у гетерогенной смеси «жидкое горючее – воздух». Получены оценки детонационной способности капельных газовзвесей при разных добавках водорода в воздух.

Научная и практическая ценность работы

Полученные в работе научные результаты расширяют наши знания о механизмах управления реакционной способностью традиционных топлив, в частности с помощью добавок водорода в углеводородное горючее или добавок

углеводородов в водородное горючее. Они важны и для дальнейшего продвижения по пути создания новых энергосберегающих и энергоэффективных технологий и энергопреобразующих устройств нового поколения, а также для задач пожаро- и взрывобезопасности.

Основные результаты, представляемые к защите

- (1) Новый способ снижения энергии прямого инициирования детонации путем установки в трубе центрального тела специальной формы. Оптимальная конфигурация центрального тела, при которой происходит переход УВ в ДВ, в трубе, заполненной стехиометрической метано-воздушной смесью.
- (2) Новый комбинированный способ снижения энергии прямого инициирования ДВ путем установки в трубе центрального тела специальной формы и добавления в горючую смесь водорода.
- (3) Математическая модель и численный алгоритм расчета скорости распространения, структуры зоны реакции и концентрационных пределов стационарной детонации водородно-воздушных смесей с добавками углеводородов в трубах с учетом потерь в стенки. Механизм ингибирования детонации водорода добавками непредельных углеводородов.
- (4) Результаты расчетов самовоспламенения и горения капельных газовзвесей н-гептана и н-декана в воздухе с применением полной модели прогрева и испарения капли и детального кинетического механизма окисления горючего. Оценки детонационной способности капельных газовзвесей при разной степени предварительного испарения горючего.
- (5) Результаты расчетов самовоспламенения и горения капельных газовзвесей н-гептана и н-декана при добавлении в воздух водорода. Оценки детонационной способности капельных газовзвесей при разных добавках водорода в воздух.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на научной сессии МИФИ (2008–2011 гг., Москва); на Ученом совете ИХФ РАН

(2011, г. Москва), на научных конференциях отдела горения и взрыва ИХФ РАН (2010, 2011, г. Москва); на III Международном симпозиуме по неравновесным процессам, горению и атмосферным явлениям (2007, г. Сочи); на VI и VII Международных коллоквиумах по импульсной и непрерывной детонации (2008, г. Москва; 2010, г. Санкт-Петербург); на VII Международном симпозиуме по опасности, подавлению и предотвращению промышленных взрывов (2008, г. Санкт-Петербург); на III Международной научно-технической конференции «Авиадвигатели XXI века» (2010, г. Москва); на XII Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы совершенствования поршневых двигателей» (2010, г. Владимир), на XXIII Международной конференции «Наука и автомобили» (2011 г., г. Белград).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 12 работах, включая 7 статей и 5 тезисов докладов на тематических конференциях.

Личный вклад автора

Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач, разработке вычислительных программ, проведении расчетов, их обработке и анализе, а также подготовке статей и докладов на конференциях.

Структура работы

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 134 страницах, включая 4 таблицы и 48 иллюстраций.

Содержание работы

Введение

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована ее цель и перечислены основные задачи исследования. Отмечена теоретическая и практическая ценность полученных результатов. Перечислены положения, выносимые на защиту. Представлена структура работы.

Глава 1: Литературный обзор

В главе 1 приведен литературный обзор по задачам, решаемым в

Таблица 1: Сокращённый кинетический механизм окисления метана.

N	Реакция	Q_k	E_a	A_k	m_k
1. *)	$\text{CH}_4 + 3/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	519	209	$4 \cdot 10^{11}$	0
2.	$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$	484	83	$8 \cdot 10^{11}$	-1,15
3.	$2 \text{CO} + \text{O}_2 = 2 \text{CO}_2$	566	88	$8,5 \cdot 10^{12}$	-1,5
4.	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	41	174	$1 \cdot 10^{12}$	-1
5.	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-41	208	$3,1 \cdot 10^{13}$	-1

A_k - л, моль, сек, Q_k и E_a - кДж/моль.

*) Скорость реакции $w_1 = A_1 (P / P_0)^{m_1} \exp(-(E_a)_1 / RT) [\text{CH}_4][\text{O}_2]$

диссертации. Главное внимание уделено работам, в которых изучаются свойства смесевых топлив на основе углеводородов и водорода. Проведен критический анализ существующих кинетических схем окисления таких смесей и работ, посвященных прямому инициированию детонации в газах.

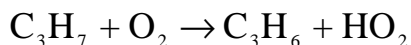
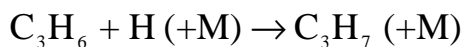
Глава 2: Кинетические схемы газофазного окисления и горения водорода и углеводородов

В главе 2 представлены кинетические схемы окисления водорода и углеводородов, используемые в работе. Кроме того, приведены результаты сравнения расчетов с известными экспериментальными данными.

При численном решении нестационарной двумерной задачи о переходе УВ в ДВ в трубе, заполненной стехиометрической смесью метан–воздух, водород–воздух или метан–водород–воздух, использовали сокращённый кинетический механизм окисления метана (табл. 1), включающий реакцию окисления водорода. Расчёты задержек самовоспламенения с использованием указанного механизма с приемлемой точностью воспроизводят существующие экспериментальные данные по самовоспламенению стехиометрических метано-воздушных и водородно-воздушных смесей, а также тройных смесей метан–водород–воздух.

При численном решении стационарной одномерной задачи о детонации смесей водород–воздух и водород–углеводород–воздух в трубах и о концентрационных пределах детонации применяли многократно проверенный

детальный кинетический механизм окисления водорода (42 реакции с участием 8 компонентов), дополненный двумя реакциями с участием непредельного углеводорода – пропена C_3H_6 :



Первая реакция описывает захват активного атомарного водорода с получением менее активного пропильного радикала C_3H_7 , а вторая – рекомбинацию пропильного радикала с регенерацией пропена.

Разумеется, пропен реагирует не только с атомарным водородом, но и с другими активными носителями цепи — O и OH. При этом также происходит замена активных носителей цепи на малоактивные радикалы. Поэтому учет лишь одной реакции $C_3H_6 + H$ занижает скорость обрыва цепей, то есть приводит к консервативной оценке ингибирующего действия добавки.

Добавка пропена в водородно-воздушную смесь приводит к увеличению периода индукции самовоспламенения t_{ind} . На рис. 1 представлены расчетные зависимости t_{ind} для стехиометрической водородно-воздушной смеси с добавкой (кривая «1%») и без добавки (кривая «0%») пропена от начального давления при начальной температуре 1200 К. Наблюдается качественное различие в поведении кривых. Для смеси с добавкой период индукции монотонно уменьшается с ростом начального давления, по крайней мере, в диапазоне $p_1 = 0,1-5,0$ МПа. При давлениях выше 5,0 МПа кривые сближаются, то есть эффективность добавки снижается.

При численном решении нестационарной одномерной задачи о самовоспламенении и горении капельных газовзвесей н-гептана и н-декана в воздухе без добавок и с добавками водорода использовали детальный кинетический механизм (ДКМ) газофазного окисления н-декана (1083 реакций с участием 108 компонентов). Этот механизм включал лишь главные процессы, определяющие скорость реакции и образование основных промежуточных и конечных продуктов. Важнейшая особенность механизма – проявление

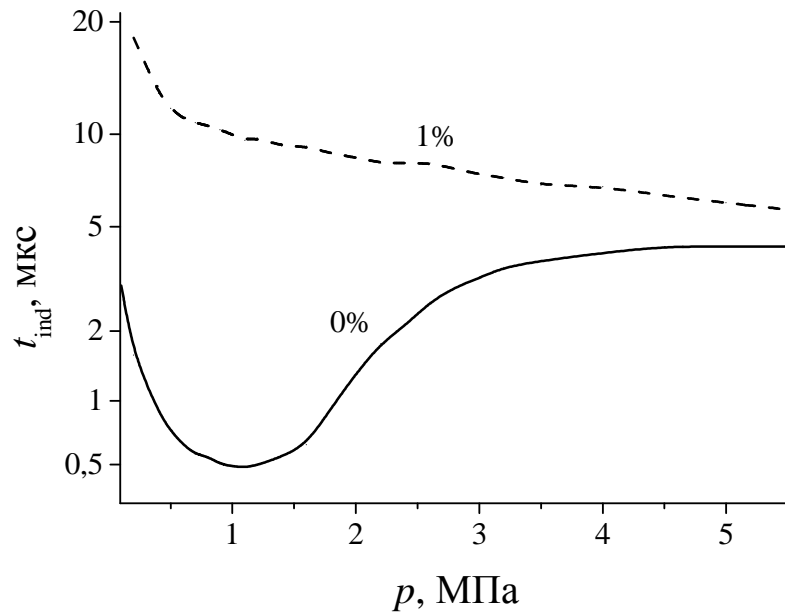


Рис. 1: Расчетные зависимости периода индукции самовоспламенения t_{ind} от начального давления p_1 для стехиометрической смеси H_2 + воздух с добавкой 1%(об.) (кривая «1%») и без добавки (кривая «0%») пропена. Начальная температура $T_1 = 1200$ К.

стадийности в виде холодного и голубого пламени при низкотемпературном самовоспламенении. Кинетический механизм проверили, сравнив расчетные значения периода индукции самовоспламенения t_{ind} гомогенных воздушных смесей н-гептана и н-декана с литературными экспериментальными данными. На рис. 2 представлены результаты такого сравнения для стехиометрических ТВС в широком диапазоне начальных температур и давлений. Видно удовлетворительное качественное и количественное согласие результатов расчетов и опытов. Важно, что используемый ДКМ правильно предсказывает условия, при которых на опыте реализуется отрицательный температурный коэффициент (ОТК) скорости реакции. В этих условиях период индукции самовоспламенения при низкой начальной температуре оказывается меньше, чем при высокой.

Глава 3: Иницирование детонации в смеси метан – водород – воздух

В главе 3 проведено двумерное численное моделирование перехода УВ в

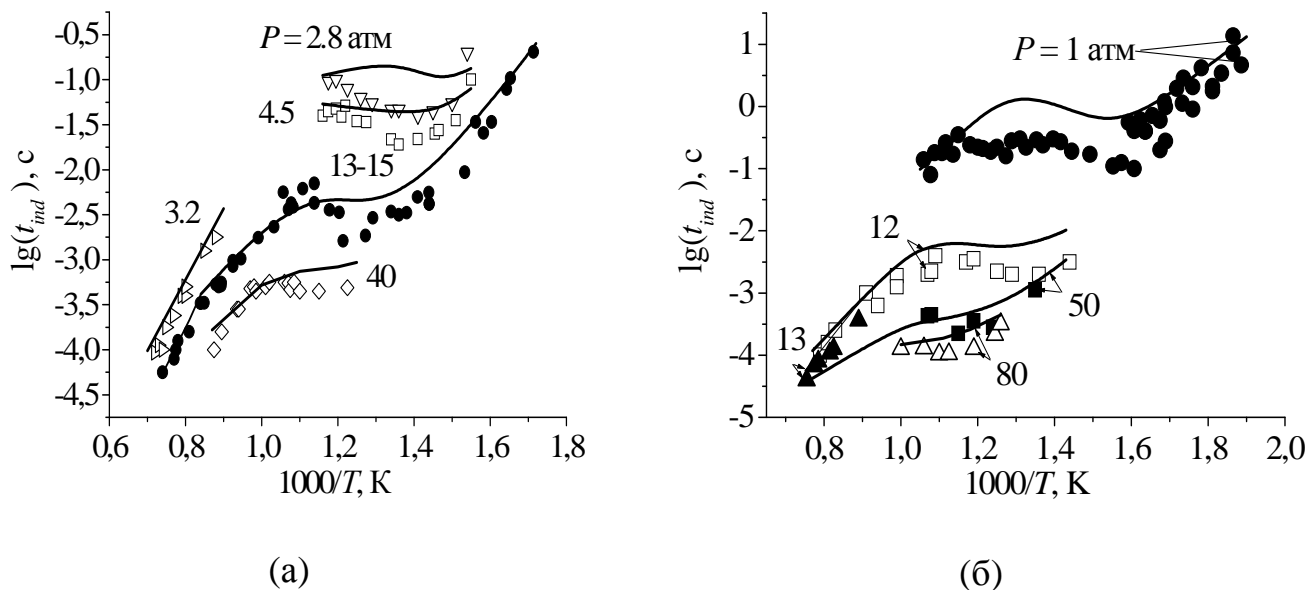


Рис. 2: Сравнение расчетных (кривые) и измеренных (точки) зависимостей периода индукции самовоспламенения от температуры и давления для стехиометрических воздушных смесей н-гептана (а) и н-декана (б). Эксперименты: *Rogener H.* (1949); *Taylor C.F. et al.* (1950); *Cieзки H. and Adomeit G.* (1987); *Poppe Ch. et al.* (1993); *Cieзки H. and Adomeit G.* (1993); *Minetti R. et al.* (1995); *Gauthier B.M. et al.* (2004).

ДВ в трубе, заполненной метано-воздушной смесью, и предложены способы облегчения инициирования детонации путем установки в трубе центрального тела специальной формы и добавления в смесь водорода.

На рис. 3 показана схема расчетной области с системой координат. В трубе диаметром D расположено центральное тело диаметром d . Центральное тело состояло из лобовой части, имеющей параболический или конический профиль с углом атаки α , цилиндрической вставки длиной L и хвостовой части, имеющей конический или эллиптический профиль с углом схождения β . Степень перекрытия поперечного сечения трубы телом задавалась коэффициентом $\delta = (d/D)^2$. В начальный момент времени труба заполнена стехиометрической ТВС (метан-воздух, водород-воздух или метан-водород-воздух) при нормальных условиях. Плоскую УВ с числом Маха M_0 создавали путем задания на левой границе расчетной области соответствующих значений давления, плотности и скорости.

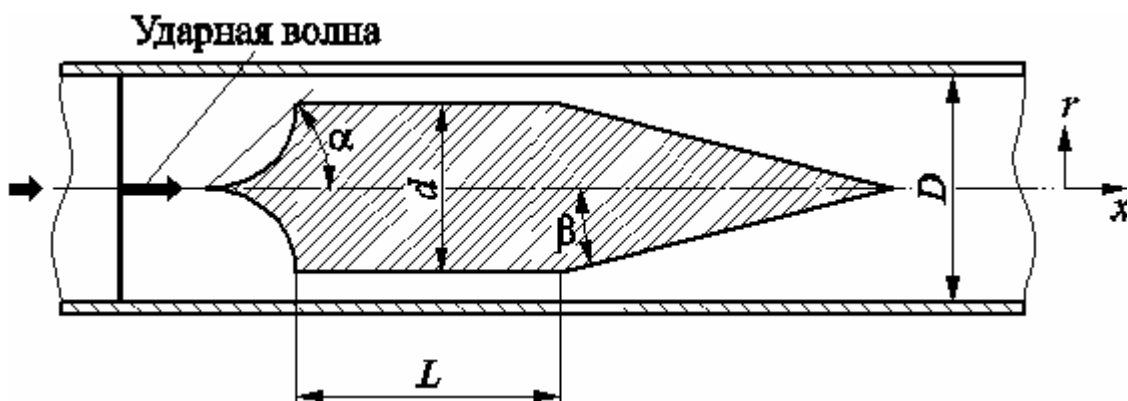


Рис. 3: Схема расчетной области с центральным телом.

В результате расчета дифракции УВ на центральном теле определяли возможность возникновения ДВ в области за телом. Цель расчетов: (1) подобрать такие параметры тела (δ , L , α , β , форма профиля), при которых инициирование ДВ в смеси метан–воздух максимально облегчается, то есть достигается при наименьшем значении M_0 ; (2) изучить влияние добавок водорода в метано-воздушную смесь на условия перехода УВ в детонацию.

Математическая модель основана на уравнениях газовой динамики в осесимметричной постановке: законах сохранения массы, количества движения и энергии, записанных для невязкого и нетеплопроводного идеального газа – смеси 7 компонентов (CH_4 , O_2 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 и N_2) и дополненных сокращенным механизмом химических реакций. Для описания удельных теплоёмкостей использовались полиномы 4-го порядка.

В основу численной реализации математической модели положен принцип расщепления по физическим процессам. Подсистему уравнений, описывающую конвективный перенос и работу сил давления, решали методом Годунова – Колгана. Подсистему обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающую химические реакции, решали явным методом Рунге – Кутта по формулам Дормана и Принса с автоматическим выбором шага интегрирования по времени. Программная реализация использовала пространственную декомпозицию расчетной области на подобласти и обмен граничными данными

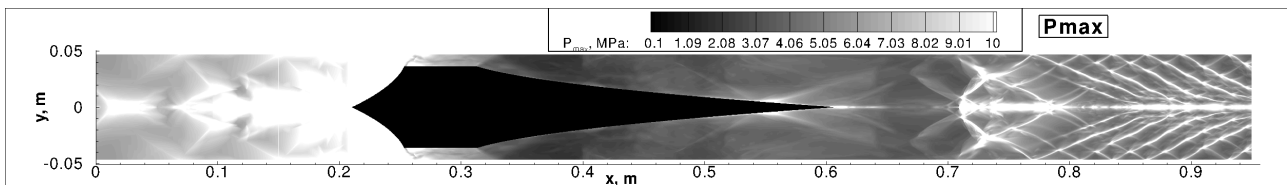


Рис. 4: Поле максимального давления на протяжении всего процесса дифракции УВ на центральном теле в трубе, заполненной стехиометрической метано-воздушной смесью.

при помощи интерфейса передачи сообщений (MPI) для ускорения вычислений на многопроцессорных компьютерах.

Для стехиометрической смеси метан–воздух расчеты проводили при $D = 94$ мм, то есть при диаметре трубы, близком к предельному. Число Маха инициирующей УВ изменяли в диапазоне от 3,0 до 3,8. Эти значения существенно ниже, чем число Маха ДВ Чепмена–Жуге, приблизительно равное 5,3. В расчетах для трубы диаметром 94 мм инициирование детонации достигнуто при $M_0 \geq 3,5$ и $\delta = 0,6$ для центрального тела конического ($\alpha = 45^\circ$) и параболического ($\alpha = 40^\circ$) профилей головной части с хвостовыми частями конического, параболического и эллиптического профилей ($\beta \leq 7^\circ$). В трубах меньшего диаметра инициирование детонации либо усложнялось, либо становилось невозможным. При указанном минимальном значении M_0 детонационный взрыв происходил в хвостовой части тела после серии отражений УВ от поверхности тела и трубы. Инициирование ДВ происходило через стадию пересжатой детонации, то есть в переходный период скорость лидирующего фронта волны V была больше термодинамической скорости детонации V_{CJ} ($V/V_{CJ} = 1,2-1,4$). При этом на фронте ДВ всегда наблюдались «горячие точки», образованные столкновением поперечных волн.

На рис. 4 представлен пример расчета в виде поля максимального давления на протяжении всего процесса дифракции УВ на центральном теле. Отчетливо виден момент инициирования ДВ – локальный взрыв в точке схлопывания отраженных УВ на оси симметрии трубы $r = 0$ на отметке $x = 0,7$ м. Расстояние от передней точки центрального тела до точки

возникновения детонации – около 0,5 м. Отметим, что при прочих равных условиях в трубе без центрального тела прохождение УВ с $M_0 = 3,5$ через всю расчетную область не приводило к воспламенению смеси.

Таким образом, в результате численного моделирования распространения УВ в трубе с центральным телом впервые доказана возможность облегчения инициирования детонации в метано-воздушной смеси. Показано, что форма и размеры центрального тела должны удовлетворять определенным требованиям. Возможность использования центрального тела существенно расширяет круг конструктивных решений при проектировании ИДГУ на природном газе.

В поисках способов дальнейшего облегчения инициирования ДВ решали такую же задачу, но с добавлением водорода в метано-воздушную смесь. Цель расчетов – уменьшить предельный диаметр трубы, при котором еще возможно инициирование детонации с помощью УВ с $M_0 \leq 3,5$. При этом, не изменяя профиль центрального тела, уменьшали диаметр трубы.

При рассмотрении стехиометрической смеси водород–воздух оказалось, что переход УВ в ДВ еще происходил в трубе диаметром $D = 5$ мм и не происходил в трубе диаметром $D = 3$ мм, то есть предельный диаметр трубы для водородно-воздушной смеси приблизительно в 20 раз меньше, чем для метано-воздушной смеси. В отличие от метано-воздушной смеси переход УВ в ДВ в смеси водород–воздух в трубе предельного диаметра происходил на лобовой части центрального тела после вторичного отражения волны от стенки трубы.

Процесс перехода УВ в ДВ при дифракции УВ с $M_0 = 3,5$ на центральном теле в трубе диаметром $D = 80$ мм, заполненной тройной стехиометрической смесью 80% CH_4 + 20% H_2 + воздух, протекал почти так же, как и в смеси метан–воздух, однако расстояние до точки перехода сокращалось. Другими словами, установка в трубе центрального тела специальной формы и добавление в горючую смесь водорода позволило значительно облегчить инициирование детонации.

Глава 4: Стационарная детонация в смесях водород–углеводород–воздух

В главе 4 описана математическая модель и проведены расчеты скорости распространения, структуры зоны реакции и концентрационных пределов стационарной детонации водородно-воздушных смесей с добавками углеводородов в трубах с учетом потерь в стенки. Предложен механизм ингибирования детонации водорода добавками непредельных углеводородов (пропена).

Рассматривалось распространение плоской стационарной ДВ в прямом канале диаметром D , заполненном однородной газовой реагирующей смесью. Модель включала стационарные одномерные уравнения сохранения массы, количества движения и энергии, а также уравнения неразрывности химических компонентов в многокомпонентном реагирующем газе и учитывала потери количества движения и энергии на стенках канала за счет трения и теплообмена. Для замыкания задачи использовался детальный кинетический механизм окисления водорода с добавкой углеводорода, а также граничные условия на фронте лидирующей УВ и на бесконечном удалении от фронта, где достигается полное охлаждение и торможение продуктов детонации. В такой постановке, впервые предложенной *Я.Б. Зельдовичем* для одной необратимой реакции окисления горючего, скорость детонации V - собственное значение задачи, которое искали методом пристрелки. Минимальное значение V , при котором еще имелось стационарное решение задачи, трактовалось как предел детонации. Таким образом, в трубе предельного диаметра достигался максимальный дефицит скорости детонации $\Delta V = (V - V_{CJ})/V_{CJ}$.

Задачу решали методом Рунге – Кутты 4-го порядка аппроксимации. Систему уравнений химической кинетики решали неявным методом матричной экспоненты с внутренним шагом интегрирования. Относительная погрешность расчета скорости детонации – не более 0,05%.

Примеры результатов расчетов представлены на рис. 5 и 6. Сначала выполнили расчеты скорости распространения, структуры зоны реакции и концентрационных пределов стационарной детонации водородно-воздушных

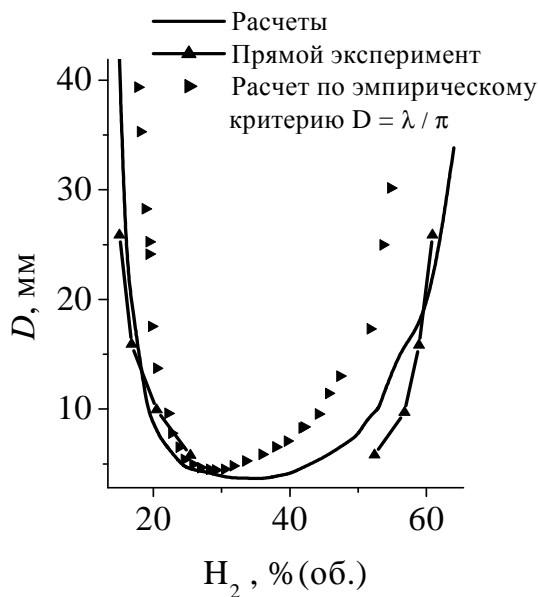


Рис. 5: Зависимости предельного диаметра детонационной трубки от концентрации водорода в смеси с воздухом при нормальных условиях. Прямой эксперимент: *Pawel D. et al* (1967), λ - ширина ячейки детонации.

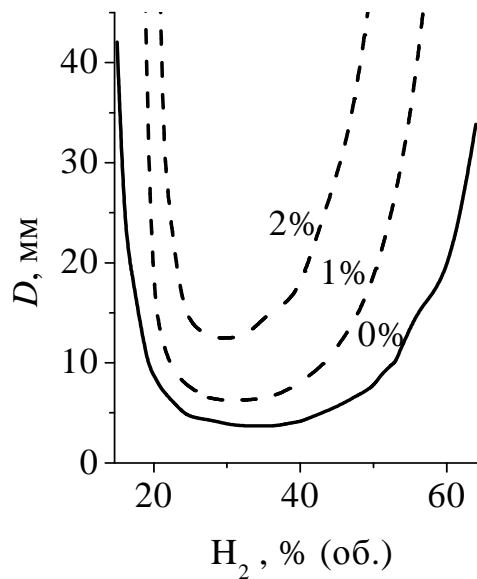


Рис. 6: Расчетные зависимости предельного диаметра детонационной трубки от концентрации водорода в смесях без ингибитора (кривая 0%), и с ингибитором (1% и 2%) при нормальных условиях.

смесей без углеводородных добавок при разных начальных давлениях и температурах смеси. На рис. 5 представлено сравнение результатов расчетов пределов детонации водородно-воздушных смесей с экспериментальными данными при нормальных условиях перед фронтом детонации. Видно удовлетворительное согласие результатов расчетов и опытов. Следует отметить, что предельный диаметр для стехиометрической водородно-воздушной смеси составил 3,7 мм, что очень близко к предельному размеру трубки (3–5 мм), полученному в задаче об инициировании детонации ударной волной в главе 3.

Затем провели такие же расчеты для водородно-воздушных смесей с добавками углеводорода. В качестве углеводородной добавки – ингибитора детонации водорода – был выбран непредельный углеводород пропен C_3H_6 . В расчетах рассматривали лишь малые добавки с объемной долей пропена $C_3H_6 \leq 2,5$ % (об.). Результаты расчетов представлены на рис. 6.

Видно, что при добавлении в водородно-воздушную смесь 1% (об.) пропена в трубке диаметром $D=20$ мм концентрация водорода на бедном

пределе детонации увеличивается от 16,9 % (об.) до 19,76 % (об.), а на богатом – уменьшается от 60,05 % (об.) до 50,63 % (об.).

При добавлении в водородно-воздушную смесь 1%(об.) пропена предельный диаметр детонационной трубки увеличивается от 3,7 мм (без ингибитора) до 6,3 мм, а при добавлении 2%(об.) пропена предельный диаметр увеличивается до 12,5 мм. Расчеты для смеси 45% H_2 –воздух с добавкой 2,5% C_3H_6 показали, что в такой смеси стационарное распространение детонации возможно при $D > 60$ мм (на рис. 6 не показано). Однако в экспериментах *В.В. Азатяна с сопр.* (2007) детонация смеси 45% H_2 –воздух с такой добавкой распадалась даже в трубе диаметром 101 мм. Полученное отличие связано, по-видимому, с приближенным характером модели и, в частности, с тем, что в кинетической схеме учитывались не все реакции с участием C_3H_6 . Тем не менее, полученный результат следует расценивать как весьма удовлетворительный, поскольку речь идет о пределе детонации (ветвь U-образной кривой на плоскости $D-H_2$ в окрестности богатого предела идет почти вертикально, и небольшие отклонения в концентрации водорода приводят к очень большим отклонениям в значениях предельного диаметра D).

Другой интересный результат, который следует из рис. 6: при добавлении ингибитора минимум U-образных кривых смещается в область составов с меньшим содержанием водорода.

Из рис. 6 следует еще один важный вывод: даже в широких трубах, в которых влиянием потерь количества движения и энергии на стенках можно пренебречь, добавки пропена заметно влияют на концентрационные пределы детонации. Действительно, добавление 1%(об.) ингибитора приводит к сужению бедного предела детонации по H_2 приблизительно на 3,0%, а богатого – на 8,0%. Добавление же 2%(об.) ингибитора приводит к сужению бедного предела детонации по H_2 на 6,0 %, а богатого – на 16%.

Кроме расчетов пределов детонации в главе 4 проведен подробный анализ структуры ДВ в водородно-воздушных смесях без добавки и с добавками ингибитора.

Глава 5: Самовоспламенение, горение и детонация капельных газовзвесей углеводородных горючих в воздухе без добавок и с добавками водорода

В главе 5 описана математическая модель и проведено численное моделирование самовоспламенения и горения капельных газовзвесей углеводородных горючих (н-гептана и н-декана) в воздухе без добавок и с добавками водорода, а также приведены оценки детонационной способности капельных ТВС.

Рассматривалась однородная монодисперсная газовзвесь капель однокомпонентной жидкости в условиях микрогравитации и в отсутствие направленного конвективного движения. В такой газовзвеси все капли имеют одинаковый размер и находятся на одинаковом расстоянии друг от друга, которое определяется по известному коэффициенту избытка горючего Φ . Ввиду симметрии в задаче можно выделить элементарную ячейку, окружающую каплю, через поверхность которой отсутствуют потоки энергии и вещества. На плоскости эта ячейка имеет форму правильного шестиугольника, а в пространстве – правильного многогранника с 20 гранями в виде равносторонних треугольников. Для учета коллективных эффектов – важнейшей особенности газовзвесей – необходимо, вообще говоря, решать трехмерную задачу с «внешними» граничными условиями нулевых потоков вещества и энергии через грани такой элементарной ячейки. Однако, как показано *С.М. Фроловым с сотр.* (2004), вместо решения трехмерной задачи можно решать сферически симметричную задачу с «внешними» граничными условиями нулевых потоков вещества и энергии через поверхность сферы, которая моделирует элементарную ячейку-многогранник.

Таким образом, задача о прогреве, испарении, самовоспламенении и горении капельной газовзвеси сводится к рассмотрению физико-химических процессов в сферически симметричной элементарной ячейке радиусом R_0 с расположенной в центре ячейки каплей жидкого горючего начального радиуса r_0 , причем на поверхности ячейки выполняются условия нулевых потоков вещества и энергии. Математическая модель основана на нестационарных

дифференциальных уравнениях сохранения вещества и энергии в жидкой и газовой фазах при переменных физических свойствах. В постановке задачи использована концепция многокомпонентной диффузии и учтено влияние силы поверхностного натяжения жидкости. Модель построена для условий постоянного давления в системе газ – капля и включает ДКМ окисления горючего. Достоинство используемого ДКМ – то, что он удовлетворительно описывает как многостадийное низкотемпературное окисление с холодным и голубым пламенем, так и высокотемпературное горение углеводородов вплоть до *n*-декана.

Систему дифференциальных уравнений в частных производных дополняли базой данных теплофизических свойств веществ и интегрировали численно с использованием неконсервативной неявной разностной схемы и подвижной адаптивной расчетной сетки. 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 элементного баланса атомов С и Н, а также энергетического баланса. Подчеркнем, что используемая модель не содержит никаких подгоночных параметров.

С помощью описанной модели провели расчеты самовоспламенения и горения капель *n*-гептана и *n*-декана в воздухе (температура T_{g0} , давление P), чтобы проверить предсказательную способность математической модели путем сравнения результатов расчетов с известными экспериментальными данными, полученными в условиях микрогравитации. В качестве параметров для такого сравнения использовали период индукции самовоспламенения t_{ind} и константу скорости горения K , входящую в классическое выражение для скорости регрессии квадрата диаметра капли.

Впервые показано, что при определенных условиях по давлению и температуре при самовоспламенении капель *n*-гептана и *n*-декана в воздухе проявляется многостадийность, хорошо известная для газофазного окисления.

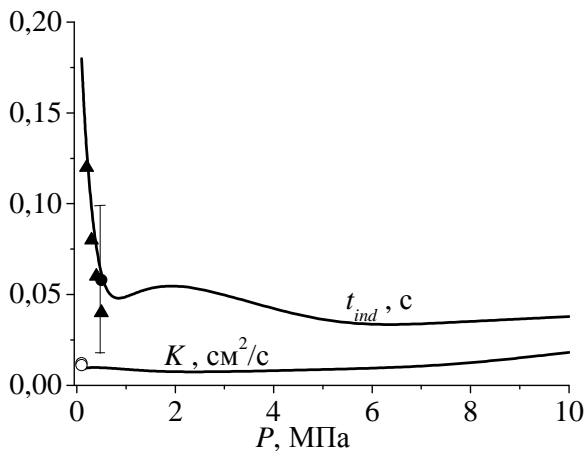


Рис. 7: Зависимости периода индукции самовоспламенения t_{ind} и константы скорости горения K капли н-гептана в воздухе от давления: $r_0 = 350$ мкм, $T_{g0} = 1000$ К и $\Phi = 1$. Кривые – расчет, точки – эксперименты *Schnaubelt S. et al.* (2000), *Tanabe M. et al.* (1996), *Kobayasi K.* (1955).

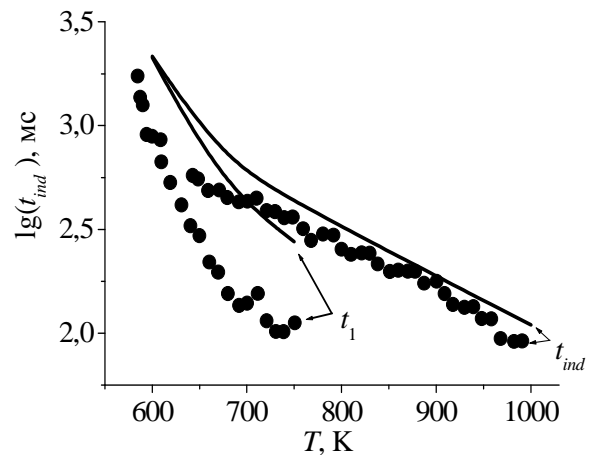


Рис. 8: Зависимости периодов индукции самовоспламенения одиночных капель н-декана в воздухе от начальной температуры: $r_0 = 350$ мкм, $P = 0,1$ МПа. Кривые – расчет (t_1 – период индукции холодного пламени, t_{ind} – суммарный период индукции), точки – эксперимент *Moriue O. Et al.* (2000).

На рис. 7 и 8 показано сравнение расчетных и измеренных периодов индукции самовоспламенения для капель н-гептана (рис. 7) и для капель н-декана (рис. 8). Видно, что результаты расчетов удовлетворительно согласуются с опытными данными.

В качестве одного из способов управления самовоспламенением, горением и детонацией капельных газовзвесей в литературе часто предлагают добавлять в воздух водород. При этом ожидается, что водород, обладая широкими концентрационными пределами воспламенения, горения и детонации, позволит существенно повысить реакционную способность капельных газовзвесей. В частности, считается, что это позволит расширить пределы устойчивого горения керосина в камерах сгорания газотурбинных двигателей при переходе к сверхбедным ТВС или повысить детонационную способность жидкого горючего в перспективных ИДД для летательных аппаратов. Следует, однако, иметь в виду, что гомогенные и капельные смеси

принципиально отличаются по своей реакционной способности. Если в гомогенных смесях окислитель и горючее перемешаны на молекулярном уровне, то в капельных смесях химическим превращениям предшествуют сложные процессы смесеобразования, сопровождающиеся пространственными неоднородностями не только состава, но и температуры. В этих условиях применение химически активных добавок может оказаться неоправданным.

Для проверки обоснованности позитивных ожиданий от применения водорода нами проведено детальное исследование самовоспламенения капель н-гептана и н-декана в гомогенных водородно-воздушных смесях разного состава. Обнаружено, что при определенных условиях добавка водорода в воздух не уменьшает, а увеличивает суммарную задержку самовоспламенения капель.

В качестве примера на рис. 9 показаны расчетные зависимости максимальной температуры газа в элементарной ячейке стехиометрической капельной газозвеси н-гептана ($\Phi = 1$) от времени при начальном радиусе каплей $r_0 = 30$ мкм, давлении $P = 2$ МПа и температуре газа $T_{g0} = 1000$ К. Три кривые на рис. 9 соответствуют воздуху без водорода ($H_2 = 0\%$), воздуху с

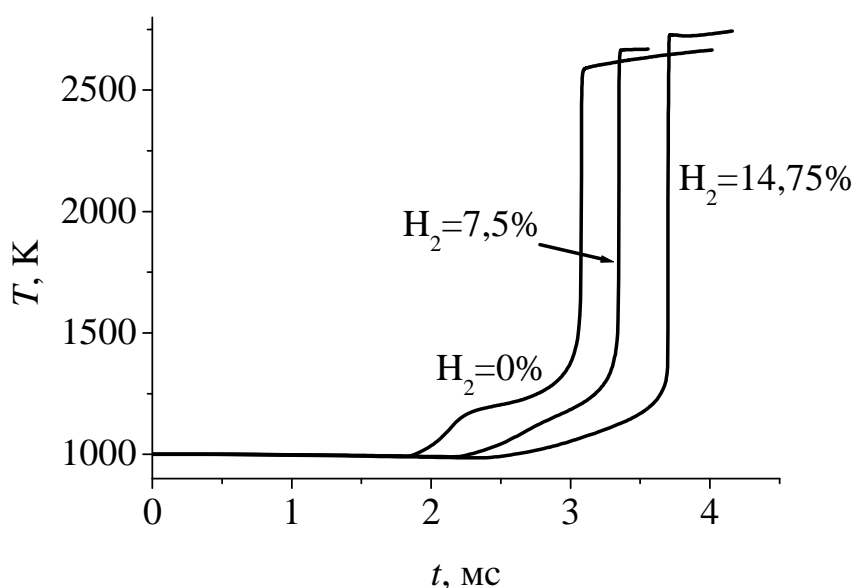


Рис. 9: Расчетные зависимости максимальной температуры газа вокруг капли н-гептана от времени: $r_0 = 30$ мкм, $\Phi = 1$, $P = 2$ МПа, $T_{g0} = 1000$ К.

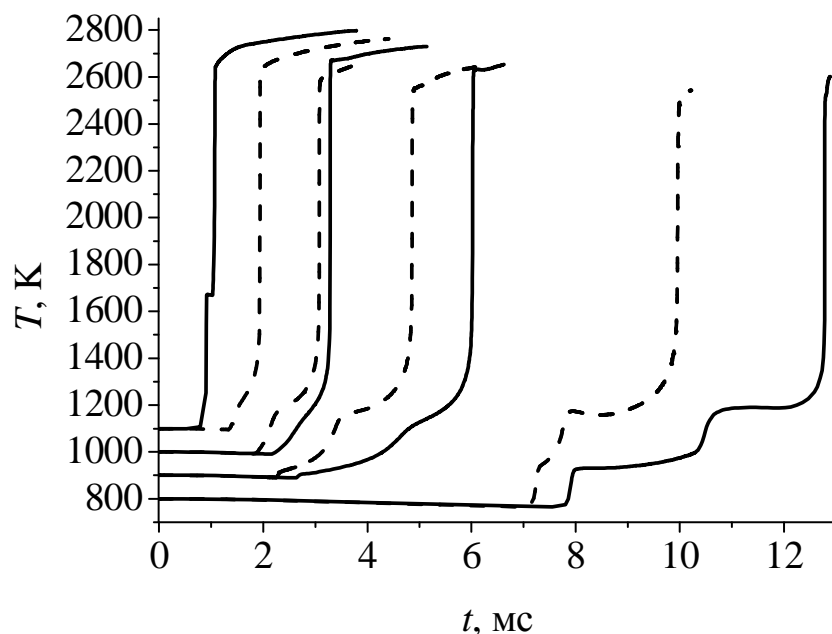


Рис. 10: Расчетные зависимости максимальной температуры газа вокруг капли н-гептана от начальной температуры и времени: $r_0 = 30$ мкм, $\Phi = 1$, $P = 2$ МПа.

добавкой 7,5% водорода ($H_2 = 7,5\%$) и воздуху с добавкой 14,75% водорода ($H_2 = 14,75\%$). Видно, что добавление водорода приводит к увеличению суммарного периода индукции самовоспламенения и к исчезновению стадии голубого пламени (ярко выраженная «ступенька» на кривой $H_2 = 0\%$).

Другой пример показан на рис. 10. Здесь представлены расчетные зависимости максимальной температуры газа вокруг капли н-гептана от начальной температуры и времени: $r_0 = 30$ мкм, $\Phi = 1$, $P = 2$ МПа. Штриховые кривые относятся к расчетам без добавок водорода, а сплошные кривые – к расчетам с добавкой в воздух 7,5%(об.) водорода. Если при начальной температуре газа $T \geq 1050$ К водород оказывает промотирующее действие на самовоспламенение капель, то при $T \leq 1050$ К он становится ингибитором самовоспламенения капель н-гептана. Этот эффект в основном объясняется тем, что при относительно низких температурах предельные углеводороды алканового ряда обладают более высокой реакционной способностью, чем водород. Таким образом, позитивные ожидания от применения водорода не

всегда оправданы.

На основе модели самовоспламенения и горения капель проведен анализ условий существования гетерогенной детонации в капельных газовзвесах в воздухе. В качестве условия существования гетерогенной детонации принято условие для времени тепловыделения в ДВ: $t^* \leq 100$ мкс. Предельное значение $t^* = 100$ мкс приближенно соответствует условиям на пределе распространения газовой детонации в стехиометрических углеводородно-воздушных смесях при нормальных начальных условиях. Правомерность использования такого критерия обоснована подобием волн газовой и гетерогенной детонации: (1) при прочих равных условиях они распространяются с близкими скоростями, особенно, при малой массовой доле горючего в смеси; (2) они распространяются благодаря сильной обратной связи между лидирующей УВ и тепловыделением; (3) в структуре зоны реакции гетерогенной детонации обнаруживаются поперечные волны, такие же, как и в волнах газовой детонации. Из соображений устойчивости комплекса «УВ – зона реакции» следует, что длины зон реакции в волнах гетерогенной и газовой детонации не должны отличаться значительно.

Расчеты проводились для условий за УВ, распространяющейся со скоростью 1800 м/с, характерной для детонации ТВС. Расчеты показали, что в капельных газовзвесах н-гептана с каплями начального радиуса $r_0 = 5$ мкм детонация возможна лишь при 50-процентном предварительном испарении капель (фактический размер капель при попадании в ДВ $r_0 = 4$ мкм). Однако при добавлении в воздух 4,3%(об) водорода капельная газовзвесь н-гептана уже способна детонировать без предварительного испарения горючего.

Заключение

В заключении приведены основные результаты и выводы работы:

- (1) Проведено численное моделирование перехода ударной волны в детонацию в трубе, заполненной метано-воздушной смесью. Предложен новый способ снижения энергии прямого инициирования детонации путем установки в трубе центрального тела специальной формы. С помощью

численной оптимизации найден профиль центрального тела, максимально облегчающий условия перехода ударной волны в детонацию. Показано, что добавки водорода существенно облегчают условия инициирования детонации в метано-воздушной смеси.

- (2) Проведено численное моделирование стационарной детонации водородно-воздушных смесей с добавками углеводородов в трубах с учетом потерь в стенки. Впервые рассчитаны скорости распространения, структура зоны реакции и концентрационные пределы детонации водорода с малыми добавками ингибитора (пропена). Предложен механизм ингибирования детонации водорода добавками непредельных углеводородов.
- (3) Впервые проведено численное моделирование самовоспламенения и горения газозвесей капель углеводородных горючих (н-гептана и н-декана) в воздухе без добавок и с добавками водорода с применением полной модели прогрева и испарения капли и детального кинетического механизма окисления горючего. Показано, что реакционная способность гибридных смесей «жидкое горючее – воздух – водород» не всегда выше, чем у гетерогенной смеси «жидкое горючее – воздух». Получены количественные оценки детонационной способности капельных газозвесей при разной степени предварительного испарения горючего и при разных добавках водорода.

Список публикаций

1. Медведев С.Н., Фролов С.М. Математическое моделирование пределов детонации водородсодержащих смесей и ингибирования детонации / Научная сессия МИФИ-2008. Сборник научных трудов. М.: МИФИ. - 2008. - Т. 4 - С. 47-48.
2. Азатян В.В., Медведев С.Н., Фролов С.М. Математическое моделирование химического ингибирования детонации водородо-воздушных смесей // Химическая физика. – 2010. – Т. 29. - № 4. - С. 56-69.
3. Frolov S.M., Medvedev S.N. Concentration limits of hydrogen - air - inhibitor detonations / Deflagrative and Detonative Combustion. Eds. G. Roy, S. Frolov. Moscow: Torus Press. – 2010. – P. 203-220.
4. Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов Ф.С.,

- Фролов С.М. Самовоспламенение и горение капель н-гептана / Фундаментальные и прикладные проблемы совершенствования поршневых двигателей. Материалы XII Международной научно-практической конференции. г. Владимир. Изд-во ВлГУ. – 2010. - С. 31-38.
5. Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов Ф.С., Фролов С. М. Моделирование самовоспламенения и горения капель н-гептана с использованием детального кинетического механизма // Химическая физика. – 2010. – Т. 29. - № 12. - С. 50-59.
 6. Басевич В.Я., Беляев А.А., Медведев С.Н., Посвянский В.С., Фролов С.М. Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов C_8H_{18} , C_9H_{20} и $C_{10}H_{22}$ / В кн. Горение и взрыв. Под общей редакцией С.М. Фролова. Москва: Торус Пресс. – 2011. - Вып. 4. - С. 3-9.
 7. Frolov S.M., Shamshin I.O., Dubrovskii A.V., Medvedev S.N. Numerical modeling of shock-to-detonation transition in methane - air mixture in a tube with central body / Proc. 7th International Colloquium on Pulsed and Continuous Detonations, Technical Program and Abstracts. St. Petersburg, Russia. – 2010. - P. 13.
 8. Basevich V.Ya., Belyaev A.A., Medvedev S.N., Posvyanskii V.S., Frolov F.S., Frolov S.M. Application of detailed reaction mechanism for simulating n-heptane drop ignition and combustion in a heterogeneous detonation wave / Proc. 7th International Colloquium on Pulsed and Continuous Detonations. St. Petersburg, Russia. – 2010. - P. 23-24.
 9. Basevich V.Ya., Belyaev A.A., Medvedev S.N., Posvyanskii V.S., Frolov F.S., Frolov S.M. Modeling of n-heptane drop self-ignition and combustion using detailed reaction mechanism / Авиадвигатели XXI века [Электронный ресурс]: материалы конф. – Электрон. дан. – М.: ЦИАМ. – 2010. - С. 1469-1470.
 10. Dubrovskii V.A., Medvedev S.N., Frolov S.M., Shamshin I.O. shock-to-detonation transition in a tube with shaped central body / Авиадвигатели XXI века [Электронный ресурс]: материалы конф. – Электрон. дан. – М.: ЦИАМ. – 2010. - С. 1470-1471.
 11. Дубровский А.В., Медведев С.Н., Фролов С.М., Шамшин И.О. Математическое моделирование перехода ударной волны в детонацию в трубе с профилированным центральным телом / Горение и взрыв. Под общей редакцией С.М. Фролова. Москва: Торус Пресс. – 2011. - Вып. 4. - С. 94-100.
 12. Фролов С.М., Шамшин И.О., Медведев С.Н., Дубровский А.В. Иницирование детонации в трубе с профилированным центральным телом // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 438. - № 5. – С.

