

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГИДРОДИНАМИКИ ИМ. М.А. ЛАВРЕНТЬЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



На правах рукописи

ФОМИН ПАВЕЛ АРКАДЬЕВИЧ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗРЫВНЫХ И ДЕТОНАЦИОННЫХ ТЕЧЕНИЙ В МНОГОФАЗНЫХ
СРЕДАХ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ

Специальность 01.02.05 - “Механика жидкости, газа и плазмы”

Диссертация

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Новосибирск - 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ОБОБЩЕННЫЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ГАЗОВЫХ, ГАЗОЖИДКОСТНЫХ И ГАЗОПЫЛЕВЫХ СМЕСЯХ	27
1.1. Введение	27
1.2. Модели химического равновесия в газовых, газожидкостных и газопылевых смесях	44
1.2.1. Модели химического равновесия в водородо- и углеводородо-кислородных газовых смесях	48
1.2.2. Термодинамика химически равновесного газа	55
1.2.3. Характерное время восстановления химического равновесия в газовой смеси	61
1.2.4. Модель химического равновесия в газовой фазе гетерогенных газожидкостных смесей при наличии межфазного массообмена	62
1.2.5. Моделирование стационарной гетерогенной детонации в газокапельной среде	66
1.2.6. Модель химического равновесия в смеси химически реагирующего газа и химически инертных микрочастиц. Качественное описание химического равновесия в смесях газа и сажи	70
1.2.7. Модель стационарной гетерогенной детонации в системе: пленка жидкого горючего-газ	78
1.3. Модели химической кинетики детонационного горения газовых смесей	81
1.3.1. Модель кинетики детонационного горения метана	82
1.3.2. Модель химической кинетики детонационного сгорания углеводородного горючего вида C_nH_m	95
1.3.3. Модели химической кинетики детонационного сгорания газообразных смесей нескольких горючих	99
1.3.3.1. Смесь CO и H_2	99
1.3.3.2. Смеси CH_4/CO , CH_4/H_2 и $CH_4/CO/H_2$	102

1.3.3.3. Смеси C_nH_m/CO , C_nH_m/H_2 , $C_nH_m/H_2/CO$	103
1.3.3.4. Смеси двух- и более углеводородных горючих вида C_nH_m без и в присутствии CO и H_2	104
1.3.4. Модель химической кинетики детонационного сгорания газовой смеси, содержащей монотопливо	105
1.4. Заключение	106
ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПУЗЫРЬКОВЫХ СРЕДАХ	110
2.1. Введение	110
2.2. Исследование инициирования ударной волны в химически активной пузырьковой смеси	125
2.2.1. Исследование характера взаимодействия волны газовой детонации при ее нормальном падении на поверхность пузырьковой жидкости	125
2.2.2. Механическая генерация ударной волны в химически активной пузырьковой смеси	130
2.3. Инициирование взрыва пузырьков химически активного газа преломленными ударными волнами	132
2.3.1. Экспериментальное наблюдение воспламенения пузырьков преломленными ударными волнами	132
2.3.2. Расчет инициирования пузырька преломленной ударной волной	134
2.4. Измерение скорости волны химического превращения, распространяющейся по газу в пузырьке при его взрыве вследствие сжатия в ударной волне	137
2.5. Моделирование ударно-волновой динамики и воспламенения пузырька	137
2.5.1. Модель динамики и взрыва пузырька	138
2.5.2. Результаты расчета динамики и взрыва одиночного пузырька при наличии химической реакции и испарения горючего	145
2.5.2.1. Результаты расчета взрыва водородо-кислородных пузырьков, относящихся к Системам I и II типа	146

2.5.2.2. Расчет динамики нереагирующего пузырька со взвешенными в газе микрочастицами сажи	152
2.5.2.3. Расчет взрыва гибридных углеводородо-кислородных пузырьков	154
2.6. Расчет параметров и структуры волны пузырьковой детонации при нормальных начальных давлениях	161
2.6.1. Параметры и структура волны пузырьковой детонации в Системе I	162
2.6.2. Параметры и структура волны пузырьковой детонации в криогенной Системе II	166
2.7. Волна пузырьковой детонации при повышенных начальных давлениях	167
2.8. Периодические взрывные процессы в пузырьковых средах, содержащих жидкое монотопливо	170
2.9. Заключение	172
ГЛАВА 3. КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОВ ГОРЮЧЕГО ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В ГАЗОВЫХ И ГАЗОПЫЛЕВЫХ СМЕСЯХ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ	175
3.1 Введение	175
3.2 Модель стационарной одномерной ударной волны без и с учетом конденсации паров горючего	179
3.3 Результаты расчетов	183
3.4 Оценка характерного времени конденсации паров горючего	188
3.5 Конденсация паров горючего в ударной волне, распространяющейся по облаку химически инертных микрочастиц	195
3.6 Заключение	197
ГЛАВА 4. КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОВ ГОРЮЧЕГО ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ ИНИЦИИРОВАНИИ ПУЗЫРЬКОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ ПУЗЫРЬКОВЫХ СИСТЕМ	199
4.1. Введение	199

4.2. Модель динамики и взрыва пузырька с учетом конденсации паров горючего	204
4.3. Расчет ударно-волновой динамики и взрыва переобогащенного горючим пузырька без учета конденсации паров горючего	212
4.4. Расчет ударно-волновой динамики и взрыва переобогащенного горючим пузырька с учетом конденсации паров горючего	214
4.5. Расчет взрывных пределов пузырька	217
4.6. Оценка характерного времени конденсации	219
4.7. Заключение	221
ГЛАВА 5. ОСЛАБЛЕНИЕ И ПОДАВЛЕНИЕ ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫМИ МИКРОЧАСТИЦАМИ	223
5.1. Введение	223
5.2. Алгоритм расчета параметров волны Чепмена-Жуге в смеси газа и микрочастиц	231
5.3. Результаты расчета параметров волны Чепмена-Жуге в смеси газа и микрочастиц. Влияние термодинамических параметров конденсированной фазы на параметры детонационной волны	235
5.4. Оценка размера ячейки детонационной волны в смеси газа с микрочастицами	241
5.5. Критерии подавления волны. Расчет минимальной концентрации частиц, достаточной для подавления. Влияние термодинамических параметров частиц на подавление детонации	243
5.6. Сравнение результатов расчетов с представленными в литературе экспериментальными и расчетными данными	245
5.7. Обобщение алгоритма расчета параметров волны Чепмена-Жуге на смеси взрывчатого газа с химически инертными микрочастицами и частицами угля	251
5.8. Моделирование отражения детонационных волн от жесткой стенки в смесях реагирующего газа с химически инертными микрочастицами	252
5.9. Заключение	255
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	257

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

260

Статьи соискателя по теме Диссертации

260

Цитированная литература

270

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Совершенствование методов предотвращения и минимизации последствий взрыва и детонации облаков, образующихся при техногенных утечках жидких и газообразных горючих, повышение взрывобезопасности угольных шахт и широкого диапазона технических устройств (например, газожидкостных химических реакторов для газофазного окисления углеводородов), развитие технологии использования высокоскоростных высокотемпературных импульсных газовых потоков в технических устройствах (например, в установках по детонационно-газовому нанесению порошковых покрытий), повышение удельных энергетических характеристик ракетных и авиационных двигателей - невозможно без исследования взрывных и детонационных процессов в газовых, газожидкостных и газопылевых системах. [В данной работе под термином “взрыв” будем понимать только дефлаграцию.]

Теоретическое описание взрывных и детонационных процессов в химически активных газовых, газожидкостных и газопылевых (химически реагирующий газ - химически инертные микрочастицы) смесях невозможно без адекватного реальности описания химических превращений.

Детальные кинетические механизмы для углеводородо-воздушных газовых смесей, как правило, содержат сотни элементарных реакций, энергии активации которых могут значительно отличаться друг от друга. Соответственно, описание химических превращений в рамках детальных кинетических схем вынуждает решать системы жестких обыкновенных дифференциальных уравнений с сотнями слагаемых. Детонационные волны в газовых смесях характеризуются большими пространственными градиентами параметров в зоне реакции волны. Поэтому численное моделирование многомерной структуры таких волн требует использования огромного числа расчетных ячеек. Как минимум – нескольких тысяч на пространственную координату. Это соответствует миллионам и миллиардам ячеек для моделирования двумерных и трехмерных детонационных структур соответственно. Интегрирование рассматриваемых систем дифференциальных уравнений на подобного рода сетках неудобно своей громоздкостью, трудной обозримостью результатов, большим объемом численных вычислений, и, соответственно, большим временем численных расчетов. Еще одна проблема состоит в том, что детальные кинетические механизмы и константы скоростей элементарных реакций не верифицированы на многомерных расчетах детонационных волн (такая верификация далеко не всегда возможна, поскольку в силу громоздкости вычислений довести их до конца не представляется возможным). Указанные трудности служат, как правило, непреодолимым препятствием на пути использования детальной кинетики при численных неоднородных расчетах параметров и структуры волн газовой детонации. Поэтому большое распространение при численном неоднородном моделировании детонационных процессов в

газовых смесях получили обобщенные модели кинетики, позволяющие существенно упростить кинетические расчеты и значительно сократить их объем. [Под обобщенными (приведенными) моделями химической кинетики и химического равновесия будем понимать модели, позволяющие без расчета детального химического состава смеси рассчитывать ее термодинамические параметры (молярную массу, внутреннюю энергию, тепловыделение, теплоемкость, показатель адиабаты и т.д.).] Тем самым, использование обобщенных кинетических моделей позволяет выполнять неодноточные численные расчеты детонационных процессов. В то же время существовавшие (да и существующие в настоящее время) обобщенные модели кинетики обладают рядом принципиальных недостатков, к числу которых относятся: низкая точность при больших изменениях давления и температуры в зоне реакции детонационной волны, произвол в выборе констант, которые, по сути, являются подгоночными параметрами. Рассматриваемые обобщенные модели не удовлетворяют принципу Ле Шателье, а, трансформируясь в алгебраическую систему уравнений при описании химического равновесия – и второму началу термодинамики.

Другое ограничение на область использования существующих обобщенных моделей кинетики – они в основном разработаны для углеводородных горючих и не могут моделировать химическую реакцию в газовых смесях на основе монотоплив.

Детальные кинетические схемы детонационного сгорания смесей нескольких углеводородных горючих еще более сложны по сравнению с соответствующими схемами для каждого горючего в отдельности. Соответственно, описанные выше сложности в использовании детальных кинетических механизмов для одного углеводородного горючего, в еще большей мере справедливы для смесей нескольких горючих. В то же время обобщенные модели кинетики для описания химических превращений в многотопливных газовых смесях разработаны не были.

Системы детальных уравнений химического равновесия в газовых смесях являются алгебраическими, что облегчает их использование в численных расчетах взрывных и детонационных процессов. Однако для упрощения соответствующих расчетов широко использовались (и используются) и обобщенные модели химического равновесия.

К сожалению, существовавшие обобщенные модели химического равновесия в диапазонах температур и давлений, соответствующих взрывным и детонационным процессам, обладали рядом принципиальных недостатков, к числу которых относятся низкая точность, произвол в выборе констант, несоответствие принципу Ле Шателье и второму началу термодинамики. Отсутствовали явные алгебраические формулы, позволяющие с высокой точностью рассчитать внутреннюю энергию, молярную массу, теплоемкости и скорость звука газовой смеси в зависимости от давления (плотности) и температуры.

В гетерогенных газожидкостных смесях наличие межфазного массообмена усложняет газофазные химические реакции, если газ и конденсированная фаза имеют разный химический состав. Обобщенные модели химического равновесия, применимые для подобных случаев, отсутствовали, что затрудняло моделирование взрывных и детонационных процессов в газожидкостных смесях и вынуждало использовать обобщенные модели химического равновесия, разработанные для гомогенных газовых смесей.

Отсутствовали высокоточные обобщенные модели химического равновесия и в гетерогенных смесях химически реагирующего газа с химически инертными твердыми микрочастицами. Это затрудняло расчет термодинамических параметров рассматриваемых смесей при моделировании взрывных и детонационных процессов, например, ослабления и подавления газовой детонации химически инертными микрочастицами.

Газокапельная детонация может реализовываться в двигателях, в которых производится смешение жидкой и газообразной компонент. Она может иметь место и при техногенных утечках жидких углеводородов (например, при разрушении химических реакторов), приводящих к образованию газокапельной смеси. Газопленочная детонация может возникать и в технологическом оборудовании, использующем жидкие углеводороды, и в воздуховодах при их длительной эксплуатации.

К моменту проведения соответствующего моделирования в рамках настоящей Диссертации, теория детонации газокапельных и газопленочных систем была далека от своего завершения. Процессы, происходящие в указанных детонационных волнах, осложненные межфазным массообменом, а также структура и параметры этих волн, не находили достаточно удовлетворительного описания в рамках существовавших теоретических моделей.

Химически активные пузырьковые смеси широко используются в химической промышленности (жидкофазное окисление углеводородов). Встречаются они и в технических устройствах (жидкостные огнепреградители). Способность к экзотермическим химическим превращениям делает рассматриваемые пузырьковые смеси потенциально взрыво- и детонационно-опасными со всеми вытекающими последствиями, которых необходимо избегать. С другой стороны, логично выяснить и потенциальные возможности использования взрыва и детонации пузырьковых смесей в технологических процессах.

Интенсивные исследования, выполненные, главным образом, российскими учеными из Института гидродинамики СО РАН, позволили получить фундаментальные знания о взрыве и детонации химически активных пузырьковых смесей. Продемонстрирована способность одиночных пузырьков к взрыву за фронтом ударной волны, распространяющейся по жидкости, экспериментально открыто и исследовано явление так называемой пузырьковой детонации. Пузырьковые среды с химически активной газовой фазой, способные к когерентному

поглощению и последующему переизлучению акустических сигналов, рассматривались в научной литературе как акустический аналог лазерных систем (акустический “лазер”), использующий явление пузырьковой детонации для генерации мощного (амплитудой в сотни атмосфер) акустического излучения в жидкости.

В то же время в совокупности знаний о механизмах и параметрах взрывных и детонационных процессов в химически активных пузырьковых смесях оставались значительные пробелы. В рамках существовавшего уровня теоретического моделирования не представлялось возможным исследовать взрыв и детонацию в смесях, в которых горючее и окислитель находятся в разных фазах. Тем самым, за рамками рассмотрения находились пузырьковые смеси, широко используемые для жидкофазного окисления углеводородов. Не были исследованы взрывные и детонационные процессы при высоких начальных давлениях и температурах, характерных для технологических процессов. Существовавшая концепция акустического “лазера” не предполагала возможность многократного прохождения детонационной волны по пузырьковой смеси (каждый цикл его работы требовал “свежую” пузырьковую смесь), что затрудняет его использование для получения периодических сигналов. При теоретическом моделировании пузырьковой детонации в качестве единственного механизма, лежащего в ее основе, рассматривалось инициирование взрыва пузырьков вследствие их адиабатического сжатия и нагрева. Инициирование взрыва пузырьков преломленными в газ ударными волнами, генерируемыми взрывами соседних пузырьков, не рассматривалось.

Таким образом, имелась совокупность вопросов, рассмотренных в рамках настоящей Диссертации, ответы на которых являются необходимым и логичным шагом на пути построения теории взрыва и детонации пузырьковых смесей, решения проблем их безопасного использования в технологических процессах, анализа возможности технического использования взрыва и детонации пузырьковых смесей.

Еще один класс процессов, который не рассматривался при анализе взрывных и детонационных процессов в газовых и пузырьковых смесях – конденсация паров тяжелого углеводородного горючего при (а) адиабатическом сжатии и нагреве (!) газовой смеси за фронтом ударной волны, распространяющейся по газовой смеси и (б) при адиабатическом сжатии и нагреве (!) газовой фазы в пузырьке, сжимаемом ударной волной, распространяющейся по жидкости. Несмотря на всю нетривиальность данных процессов, они, как показано в Диссертации, вполне осуществимы для паров тяжелых углеводородных горючих. Подобные эффекты могут существенно увеличивать взрыво- и детонационную опасность газовых и пузырьковых систем. Конденсация уменьшает концентрацию углеводорода в газовой фазе. Соответственно, сильно переобогащенные горючим газы смеси

и пузырьки, в которых концентрация паров превышает Верхний Концентрационный Предел Воспламенения (т.е. изначально негорючие системы), могут, тем не менее, взрываться, если конденсация сдвинет химический состав смеси внутрь области воспламенения. Широкое использование рассматриваемых газовых и пузырьковых смесей в промышленности, а также их возможное образование при аварийных утечках газообразных или жидких углеводородов, подтверждают актуальность проведенного в Диссертации исследования конденсационных процессов и их влияния на взрыво- и детонационную опасность соответствующих газовых и пузырьковых систем.

Ослабление и подавление газовой детонации относится к числу важнейших проблем обеспечения детонационной безопасности и угольных шахт, и химических производств. Одним из возможных способов решения этой проблемы является использование облака химически инертных частиц, которое при натекании на него детонационной волны отнимает ее тепловую и механическую энергию. Но до решения вопроса о целесообразности практического использования химически инертных частиц для подавления газовой детонации пока далеко, поскольку экспериментальные и теоретические исследования данного процесса далеки от своего завершения. В рамках настоящей Диссертации посредством теоретического моделирования рассматриваемого процесса получен ответ на принципиальный вопрос о влиянии теплофизических свойств материала, из которого изготовлены частицы, на эффективность ослабления и гашения волны. Проанализированы критерии подавления волны. Таким образом, сделаны необходимые (хотя и далеко не последние) шаги на пути более глубокого понимания процесса подавления детонации и ответа на вопрос о возможности его практического использования.

Цель работы. Цель диссертационной работы состояла в решении двух взаимосвязанных проблем:

- создании комплекса обобщенных моделей химической кинетики и химического равновесия для описания химических превращений в газовых смесях, а также газопылевых реакций в газожидкостных и газопылевых смесях при взрывных и детонационных процессах, в том числе при наличии межфазного тепло- и массообмена и
- теоретическом моделировании взрывных и детонационных процессов в указанных смесях с учетом адекватного реальности описания межфазных взаимодействий и химических превращений по предложенным моделям химической кинетики и химического равновесия.

Моделирование взрывных и детонационных процессов предполагало разработку физико-математических моделей, исследование механизмов рассматриваемых явлений, расчет области существования взрыва и детонации, параметров и структуры детонационных волн, решение

вопросов взрывобезопасности, определении возможности технического использования рассматриваемых процессов. Теоретическое моделирование взрывных процессов в пузырьковых смесях дополнялось анализом ряда оптических экспериментов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи**.

- Разработка обобщенных моделей химического равновесия в газовых, газожидкостных и газопылевых смесях. Оценка времени восстановления химического равновесия в газах.
- Создание обобщенных моделей химической кинетики детонационного сгорания однотопливных и многотопливных газовых смесей и бинарных газовых смесей, содержащих монотопливо.
- Разработка моделей детонации в газокапельных и газопленочных смесях и расчет параметров и структуры соответствующих ДВ.
- Анализ результатов высокоскоростной видеосъемки инициирования взрыва пузырьков в пузырьковом кластере при его нагружении ударной волной (УВ). Исследование возможности возбуждения взрыва предварительно поджатых пузырьков преломленными УВ.
- Разработка модели ударно-волновой динамики и взрыва одиночных пузырьков и развитие моделей пузырьковой детонации в части описания химических превращений при наличии межфазного массообмена. Проведение соответствующих расчетов.
- Поиск начальных параметров пузырьковых систем, при которых могут реализовываться детонационные структуры со скачкообразным ростом давления на переднем фронте.
- Качественное рассмотрение периодически повторяющихся взрывных и детонационных процессов в пузырьковых средах на основе жидких монотоплив.
- Разработка моделей ударной волны в газовой смеси и ударно-волнового сжатия пузырька с учетом принципиальной возможности конденсации паров тяжелого углеводородного горючего. Проведение соответствующих расчетов без и при наличии конденсации, определение условий, при которых конденсация возможна. Анализ влияния конденсации на взрывоопасность газовых и пузырьковых систем. Оценка характерного времени конденсации.
- Моделирование подавления газовой детонации облаком химически инертных частиц. Разработка алгоритма расчета минимальной концентрации твердой фазы, обеспечивающей подавление волны. Анализ влияния термодинамических параметров твердой фазы на эффективность подавления.

Структура и содержание Диссертации. Диссертация состоит из Введения, пяти Глав, Заключение и Списка литературы.

Диссертация изложена на 291 странице, включает 212 рисунков и 5 таблиц. Список литературы включает в себя 104 публикации, написанные соискателем по теме Диссертации, и 269 ссылок.

Глава 1 посвящена (а) разработке физически обоснованных, простых и высокоточных обобщенных моделей химической кинетики и химического равновесия в газовых смесях и газожидких химических реакций в газожидкостных и газопылевых смесях и (б) верификации предложенных моделей на конкретных, важных с научной и прикладной точек зрения примерах, в том числе в рамках моделей газокапельной и газопленочной детонации. Модели химической кинетики применимы при детонационных давлениях и температурах.

Изложены:

модели химического равновесия в:

- газовых;
- газожидкостных (при наличии межфазного массообмена);
- газопылевых (химически реагирующий газ – химически инертные микрочастицы) смесях;

модели химической кинетики в:

- однотопливных газовых смесях;
- водородо-кислородных смесях с добавками монотоплив;
- многотопливных газовых смесях.

Газовые и гетерогенные системы, рассматриваемые в моделях химического равновесия, состоят из атомов С, Н, О, N и Ar. Начальный химический состав в моделях химической кинетики может включать одно или несколько углеводородных горючих, кислород, инертные разбавители (азот, аргон) и воду. В качестве монотоплива рассмотрена перекись водорода.

Приведена формула для оценки характерного времени восстановления химического равновесия в газовой смеси при изменении температуры и давления.

Возможности, которые открываются при использовании предложенных моделей химического равновесия и химической кинетики, продемонстрированы при расчете параметров детонационной волны Чепмена-Жуге в газовых смесях и ее отражения от жесткой стенки, вычислении адиабатической температуры газожидкого пламени, термического коэффициента расширения химически равновесной газовой смеси и моделировании гетерогенной детонации в газокапельных и газопленочных смесях. Предложенные модели детонационных волн в газокапельных и газопленочных смесях имеют и самостоятельное научное и практическое значение.

Также в Главе 1 приведены многочисленные примеры успешного использования предложенных моделей химической кинетики и химического равновесия для решения широкого круга научных и прикладных задач из работ, выполненных другими исследователями.

Глава 2 посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию широкого диапазона взрывных и детонационных процессов в химически реагирующих пузырьковых средах.

Разработаны модели ударно-волновой динамики и взрыва одиночных пузырьков, проведено моделирование детонационных волн в пузырьковых смесях с равномерно распределенными пузырьками (в том числе при повышенных начальных давлениях). Химические реакции в пузырьках описывались по моделям химического равновесия, предложенным в Главе 1. Это позволило рассмотреть пузырьковые системы, в которых горючее и окислитель находятся в одной или разных фазах, гибридные пузырьковые системы и пузырьковые системы на основе жидких монотоплив. [Под гибридными понимаются системы, в которых кислородсодержащие пузырьки находятся в жидком углеводороде с высоким давлением насыщенных паров, т.е. они являются промежуточными между системами, в которых горючее и окислитель находятся в одной и в разных фазах.]

Сделан расчет параметров пузырьковой детонации в системах с повышенным начальным давлением и исследованы структуры детонационной волны со скачком давления на переднем фронте. Рассчитана область существования детонации в координатах: объемная доля пузырьков в двухфазной смеси – концентрация горючего в газовой фазе внутри пузырька.

Предложена концепция источника мощных периодических ударных волн в жидкости (“акустического лазера”) на основе многократного прохождения детонационной волны по пузырьковой смеси с монотопливом в качестве жидкой фазы.

Проанализированы результаты экспериментов по оптическому наблюдению процесса инициирования ударной волны в пузырьковой среде путем нагружения ее поверхности волной газовой детонации и экспериментов по регистрации инициирования пузырьков преломленными в газ ударными волнами.

В Главе 3 рассмотрена принципиальная возможность конденсации паров горючего в ударной волне, распространяющейся по реальной газовой смеси и впервые проанализировано ее влияние на взрывобезопасность. В качестве примера рассмотрена смесь паров циклогексана с кислородом и азотом.

Показано, что конденсация, увеличивающая содержание окислителя в газовой смеси, может расширить ее взрывные пределы по начальной концентрации паров.

Сделана оценка характерного времени конденсации.

Показано, что наличие в газе взвеси твердых частиц увеличивает скорость конденсации и массу перешедших в жидкость паров.

В Главе 4 на примере кислородсодержащего пузырька, находящегося в жидком циклогексане, рассмотрен новый физический эффект - конденсация паров горючего при

адиабатическом сжатии и нагреве пузырька в ударной волне, и его влияние на взрывобезопасность пузырьковых систем.

Показано, что конденсация меняет химический состав газа в пузырьке, увеличивая концентрацию окислителя, что может существенно расширить взрывные пределы пузырька по начальному давлению, температуре и амплитуде ударной волны. Расчет взрыва пузырька производился по модели, предложенной в Главе 2 настоящей работы. Химические превращения в пузырьке при этом описывались по модели химического равновесия в газовой смеси при наличии межфазного массообмена, представленной в Главе 1.

Сделана оценка характерного времени конденсации.

В Главе 5 рассмотрен вопрос об ослаблении и подавлении волны газовой детонации химически инертными микрочастицами. Предложены алгоритмы расчета параметров волны Чепмена-Жуге и отражения детонационной волны от жесткой стенки в рассматриваемой двухфазной смеси. Рассмотрено несколько критериев подавления детонационной волны. Особое внимание уделено влиянию теплофизических свойств материалов, из которых изготовлены микрочастицы, на процесс ослабления и гашения детонации. Химические превращения в рассматриваемой смеси описывались по модели химического равновесия в смеси реагирующего газа с химически инертными твердыми микрочастицами, предложенной в Главе 1.

В Заключение приводятся основные результаты и выводы.

Основные положения, выносимые на защиту. Автор защищает:

Модели химического равновесия:

- в газовых смесях;
- в газожидкостных смесях при наличии межфазного массообмена;
- в газопылевых смесях с химически инертными микрочастицами.

Модели химической кинетики детонационного сгорания:

- однотопливных газовых смесей;
- водородо-кислородных газовых смесей с добавками монотоплив;
- многотопливных газовых смесей.

Формулу для оценки характерного времени восстановления химического равновесия в углеводородо-воздушных газовых смесях.

Замкнутую модель стационарной детонации в газокапельной среде.

Замкнутую модель стационарной детонации в системе газ-пленка.

Возможность инициирования взрыва предварительно сжатых пузырьков преломленными в них ударными волнами.

Модель ударно-волновой динамики и взрыва одиночных пузырьков.

Модель пузырьковой детонации в части описания химических превращений, в том числе при наличии межфазного тепло- и массообмена.

Существование детонационных структур в пузырьковых средах со скачкообразным ростом давления на переднем фронте, распространяющемся со сверхзвуковой (относительно замороженной по физическим процессам скорости звука) скоростью.

Концепцию источника мощных периодических акустических сигналов в жидкости (акустического “лазера”) на основе многократного прохождения детонационной волны по пузырьковой смеси на основе жидкого монотоплива.

Принципиальную возможность конденсации паров тяжелого углеводородного горючего за фронтом УВ, распространяющейся по газовой смеси. Влияние данного эффекта на взрывоопасность газовой смеси. Оценку характерного времени конденсации.

Принципиальную возможность конденсации паров тяжелого углеводородного горючего при сжатии и нагреве газа в пузырьке за фронтом УВ, распространяющейся по жидкости. Влияние данного эффекта на взрывоопасность пузырьковых систем. Оценку характерного времени конденсации.

Алгоритм расчета минимальной концентрации микрочастиц, обеспечивающий подавление газовой детонации. Влияние термодинамических параметров конденсированной фазы на параметры и эффективность подавления ДВ.

Научная новизна. Впервые предложены обобщенные двустадийные модели химической кинетики детонационного сгорания углеводородо-воздушных смесей, в которых химические превращения в зоне индукции заменяются брутто-реакцией разложения углеводородов.

Впервые сформулирована обобщенная модель химического равновесия в углеводородо-воздушных смесях, позволяющая рассчитывать термодинамические параметры смесей по явным алгебраическим формулам в зависимости от давления и температуры.

Впервые разработан комплекс обобщенных моделей химической кинетики детонационного сгорания газовых смесей и химического равновесия в газовых, газожидкостных и газопылевых смесях, который обладает следующим оригинальным набором свойств: физической обоснованностью, простотой, высокой точностью, соответствием второму началу термодинамики и принципу Ле Шателье, применимостью в широком диапазоне начальных химических составов.

Впервые получена аналитическая формула для оценки времени восстановления химического равновесия в углеводородо-кислородных газовых смесях.

Предложена обобщенная модель химического равновесия в газожидкостной двухфазной смеси, позволяющая впервые учесть изменение термодинамических параметров газовой фазы, обусловленное межфазным массообменом.

Впервые сформулированы обобщенные модели химической кинетики для описания детонационного сгорания многотопливных газовых смесей, в том числе бинарной смеси, содержащей монотопливо.

Впервые разработана модель стационарной детонации в газокапельной смеси, построенная без привлечения искусственных предположений о характере потока в плоскости Чепмена-Жуге и учитывающая сильное непостоянство молярной массы газа и теплового эффекта вследствие химической реакции, динамики двухфазного потока и межфазного тепло- и массообмена.

Впервые предложена модель стационарной детонации в системе пленка жидкости – газ с учетом наличия сажи в продуктах реакции и переменности термодинамических параметров газа и тепловыделения химической реакции по сечению трубы.

Обнаружен эффект инициирования взрыва сжатых в первичной ударной волне химически активных пузырьков преломленными в них вторичными ударными волнами, порожденными взрывами соседних пузырьков.

Впервые предложено описание взрыва и детонации пузырьковых систем с учетом совместного влияния химической реакции, динамики среды и межфазного тепло- и массообмена на термодинамические параметры газовой фазы и тепловыделение. Это позволило выполнить расчеты взрывных и детонационных процессов в пузырьковых системах, в которых горючее и окислитель изначально находятся в разных фазах, в гибридных пузырьковых системах и в пузырьковых системах на основе жидкого монотоплива.

Предсказано существование неизвестных ранее волн пузырьковой детонации, распространяющихся со сверхзвуковой (относительно замороженной по физическим процессам скорости звука) скоростью, и в которых имеет место скачкообразный рост давления на переднем ударном фронте волны.

Предложен новый способ измерения взрывных характеристик газовой смеси при повышенных давлениях и температурах, основанный на использовании взрыва одиночного пузырька за фронтом ударной волны, распространяющейся по жидкости..

Впервые предложена концепция источника мощных периодических акустических сигналов в жидкости (акустического “лазера”) на основе многократного прохождения детонационной волны по пузырьковой смеси на основе жидкого монотоплива.

Для конкретной газовой смеси предсказана возможность конденсации паров тяжелого углеводородного горючего при ее сжатии и нагреве в ударной волне и показано ее влияние на

химический состав газа и его взрывобезопасность. Это впервые позволило показать, что сильно переобогащенные парами, и потому изначально негорючие смеси, могут, тем не менее, взрываться в ударной волне, если конденсация сместит состав смеси в область воспламенения.

Предсказана возможность конденсации паров тяжелого углеводородного горючего при адиабатическом сжатии и нагреве газа в пузырьке за фронтом ударной волны, распространяющейся по жидкости. Показано, что данный эффект может служить причиной ударно-волнового инициирования взрыва сильно переобогащенных парами (и потому изначально негорючих) пузырьков, если конденсация сместит состав смеси в область воспламенения.

Впервые предложен алгоритм расчета минимальной концентрации химически инертных микрочастиц, обеспечивающей подавление газовой детонации, основанный на соотношении между размером детонационной ячейки и диаметром канала. Впервые показано влияние термодинамических параметров химически инертных микрочастиц на ослабление и подавление волны.

Публикации по теме Диссертации. Результаты Диссертации опубликованы в работах [1-104]. Список включает 46 статей в рецензируемых научных журналах (36 индексируются в SCOPUS и Web of Science), 7 статей в рецензируемых сборниках научных статей, 3 монографии (одна из них переиздана на английском языке), 1 патент, 46 полномасштабных трудов научных конференций и 1 работу на правах рукописи (кандидатская Диссертация).

Личный вклад автора. В Диссертации представлены результаты, в основном принадлежащие автору лично. На результаты, полученные в соавторстве, есть указание в соответствующих частях текста.

Глава 1. Моделирование кинетики детонационного сгорания газовых смесей и детонации в системе газ-пленка сделаны соискателем лично.

Модели химического равновесия в газовых и гетерогенных смесях и модель газокапельной детонации разработаны П.А. Фоминым в соавторстве (соискателю принадлежит участие в постановке всех задач, вывод всех формул и математические расчеты).

Глава 2. Лично соискателю принадлежат: модель ударно-волновой динамики и взрыва пузырьков в углеводородо-кислородных системах с предварительно неперемешанными фазами и гибридных пузырьковых системах, обнаружение инициирования пузырьков преломленными ударными волнами, предсказание (и расчет областей существования) сверхзвуковых (по замороженной скорости звука) детонационных режимов, концепция многократных взрывных процессов в пузырьках и акустического “лазера” на основе пузырьковых систем с монотопливом в качестве жидкой компоненты.

Расчет динамики и взрыва пузырьков в водородо-кислородных пузырьковых смесях и параметров, структуры и пределов волны пузырьковой детонации выполнен П.А. Фоминым в соавторстве (соискателю принадлежал алгоритм описания химических превращений, в том числе при наличии межфазного массообмена).

Главы 3, 4 и 5. Исследование конденсационных процессов при ударно-волновом нагружении газовых (Глава 3) и пузырьковых (Глава 4) систем и моделирование подавления волны газовой детонации инертными частицами (Глава 5) выполнены П.А. Фоминым лично.

Научная и практическая ценность. Предложенные модели химического равновесия и химической кинетики позволяют просто, и вместе с тем с высокой точностью, описывать химические превращения при моделировании взрывных и детонационных процессов в газовых, газожидкостных и газопылевых системах, в том числе при наличии межфазного тепло- и массообмена. Они использованы автором Диссертации при моделировании параметров газовой [32], газокапельной [3] и газопленочной [4] детонации, взрывных процессов в пузырьковых средах [9] и пузырьковой детонации [20], адиабатической температуры пламени [36], конвекции газовых [34] и газопылевых [103] систем, находящихся в состоянии химического равновесия. Предложенные модели широко применялись и другими исследователями для решения широкого круга научных задач. Например, для моделирования регулярной [105] и нерегулярной [106] двумерной структуры газовой детонации, отражения многофронтной волны газовой детонации от клина [107], расширяющейся ячеистой волны газовой детонации [108], квазиодномерного расчета газовой детонации [109], параметров и структуры газокапельной [110] и пузырьковой [111] детонационной волны. Список работ, в которых предложенные в Диссертации модели кинетики и химического равновесия использованы другими авторами для моделирования детонации газовых, газожидкостных и газопылевых систем, насчитывает десятки работ.

Проведенное моделирование взрыва и детонации в газокапельных, газопленочных и пузырьковых системах позволило ввести в научный оборот новые эффекты и явления. Например, предсказаны сверхзвуковые (по “замороженной” по физическим процессам скорости звука) волны пузырьковой детонации, показана принципиальная возможность конденсации паров горючего за фронтом ударной волны, распространяющейся и по реальной газовой смеси, и в сжимаемом ударной волной пузырьке, показано влияние конденсации на взрывобезопасность соответствующих газовых и пузырьковых систем, обнаружено инициирование взрыва предварительно сжатых пузырьков преломленными ударными волнами, и так далее.

В рамках Диссертации впервые предложены модели взрывных и детонационных процессов в пузырьковых системах, в которых горючее и окислитель находятся в разных фазах

либо жидкая фаза является монотопливом. Тем самым, расширен диапазон пузырьковых смесей, в которых взрывные и детонационные процессы отныне доступны для теоретического моделирования.

Результаты Диссертации могут быть использованы для решения широкого круга вопросов обеспечения пожаро-, взрыво- и детонационной безопасности газовых и газожидкостных систем. Проведенные соискателем расчеты параметров газокапельной детонации в криогенных водородо-кислородных смесях [3] использованы для оценки взрывобезопасности ракетной системы Энергия-Буран. Изученная в работе принципиальная возможность конденсации паров углеводородного горючего за ударной волной в газовой смеси, должна быть принята во внимание при оценке взрыво- и детонационной опасности промышленных и гражданских объектов в случае непредвиденных утечек газообразных или жидких углеводородов, сопровождающихся образованием углеводородо-воздушных облаков. Исследованная в работе конденсация паров горючего при адиабатическом сжатии и нагреве пузырька в ударной волне и рассчитанная область взрывных пределов пузырька имеют прямое отношение к взрывобезопасности химических реакторов, использующих жидкофазное окисление углеводородов. Проведенное моделирование ослабления и подавления газовой детонации химически инертными микрочастицами может быть использовано для оценки перспектив использования химически инертных пылевых завес для подавления газовой детонации (например, для обеспечения взрывобезопасности угольных шахт).

Полученные в Диссертации результаты по моделированию химических превращений, взрыва и детонации могут быть использованы при разработке технических устройств, использующих взрывные и детонационные процессы. Например, предложенные модели кинетики и химического равновесия уже использованы рядом исследователей при разработке технологии детонационно-газового нанесения порошковых покрытий [112, 113], термогазодетонационного удаления заусенцев [114] и моделировании работы ракетных двигателей, использующих детонационное сгорание топлива [106, 115]. Результаты проведенного в рамках Диссертации исследования взрывных и детонационных процессов в пузырьковых смесях могут быть использованы для измерения взрывных характеристик газовых смесей [33] и создания акустического аналога лазерных систем (акустического “лазера”) на основе жидких монотоплив [74].

Достоверность полученных результатов. Достоверность предложенного описания химических превращений подтверждена анализом справедливости использованных предположений и успешной практикой использования соответствующих моделей в расчетах взрыва и детонации в газовых, газожидкостных (газокапельных, пузырьковых) и газопылевых смесях.

Достоверность моделей газокапельной и газопленочной детонации, взрывных и детонационных процессов в пузырьковых средах и подавления газовой детонации частицами, подтверждена соответствием результатов расчетов эксперименту и анализом справедливости использованных при их разработке предположений.

Достоверность принципиальной возможности конденсации паров за ударной волной в газовой смеси и при ударно-волновом сжатии пузырька, а также влияния данного эффекта на взрывобезопасность газовых и пузырьковых систем, обусловлена использованием общепринятых и надежных физических подходов для описания конденсационного процесса, динамики сплошной среды и воспламенения. Сделанные оценки характерного времени конденсации служат дополнительным подтверждением достоверности рассматриваемого процесса.

Апробация работы на научных мероприятиях. Результаты диссертационной работы презентовались на следующих научных коллоквиумах, семинарах, конференциях и симпозиумах:

- 8th International Colloquium on Gasdynamics of Explosions and Reactive Systems, Minsk, USSR, 1981;
- 1-м Всесоюзном Симпозиуме по Макроскопической кинетике и химической газодинамике, г. Алма-Ата, СССР, 1984;
- 12th International Symposium on Combustion Processes, Bielsko-Biala, Poland, 1991;
- Third International Symposium on Hazard, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions (III ISHPMIE), Tsukuba, Japan, 2000;
- 5th International Symposium on Experimental and Computational Aerothermodynamics of Internal Flows, Gdansk, Poland, 2001;
- Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), Plasma Physics and Short Time Physics Spring Meeting, Aachen, Germany, 2003;
- XVI International Conference on Chemical Reactors (Chemreactor-16), Berlin, Germany, 2003;
- Fourth International Seminar on Fire and Explosion Hazards, Londonderry, N. Ireland, UK, 2003;
- 11th International Symposium Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries (Loss Prevention 2004), 2004;
- 2nd European Combustion Meeting (ECM), Louvain-la-Neuve, Belgium, 2005;

- 12th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Rugby, UK, 2007;
- Seventh International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions, St. Petersburg, Russia, 2008;
- 7th International Colloquium on Pulsed and Continuous Detonations, St. Petersburg, Russia, 2010;
- XV International Conference on the Methods of Aerophysical Research (ICMAR 2010), Novosibirsk, Russia, 2010;
- 6th European Combustion Meeting (ECM 2013), Lund, Sweden, 2013;
- 24th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS-2013), Taipei, Taiwan, 2013;
- 3-м Минском Международном коллоквиуме “Физика ударных волн, горения и детонации (ММК-2013)”, г. Минск, Беларусь, 2013;
- 13-м Всероссийском семинаре “Динамика многофазных сред”, г. Новосибирск, 2013;
- 2-ой Всероссийской научной конференции “Механика наноструктурированных материалов и систем”, г. Москва, 2013;
- Tenth International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions (X ISHPMIE), Bergen, Norway, 2014;
- 8-й Международной конференции “Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике”, г. Новосибирск, Россия, 2015;
- Международной научной конференции “Сибоптика-2015” (Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2015), г. Новосибирск, 2015;
- 14-м Всероссийском семинаре “Динамика многофазных сред”, г. Новосибирск, 2015;
- Международной научной конференции “Специальные вопросы фотоники: Наука. Оборона. Безопасность.” (Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2016), г. Новосибирск, 2016;
- 6-й Всероссийской научной конференции с международным участием “Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных систем”, г. Москва, 2016;

- Международной научной конференции “Специальные вопросы фотоники: Наука. Оборона. Безопасность.” (Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2017), г. Новосибирск, 2017;
- 15-м Всероссийском семинаре “Динамика многофазных сред”, г. Новосибирск, 2017;
- X Всероссийской конференции с международным участием “Горение топлива: теория, эксперимент, приложения”, г. Новосибирск, 2018;
- Всероссийской конференции "Физика взрыва: теория, эксперимент, приложения", г. Новосибирск, 2018.

Результаты диссертации докладывались на научных семинарах в:

- Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск;
- Институте теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, г. Новосибирск;
- Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва;
- Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, г. Москва;
- Техническом университете в г. Берлине, Германия (Technical University, Berlin, Germany);
- Федеральном институте по исследованию и тестированию материалов в г. Берлине, Германия (Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Berlin, Germany);
- Делфтском техническом университете, г. Делфт, Нидерланды (Delft University of Technology, Delft, Netherlands);
- Первом национальном университете науки и технологии, г. Гаосюн, Тайвань (National Kaohsiung First University of Science and Technology (NKFUST, FirstTech), Kaohsiung, Taiwan);
- Национальном университете науки и технологии в г. Юнлин, Тайвань (National Yunlin University of Science and Technology, Yunlin, Taiwan);
- Сибирском государственном университете геосистем и технологий (СГУГИТ), г. Новосибирск;
- Московском государственном техническом университете (МГТУ) им. Н.Э. Баумана, г. Москва;

- Пекинском технологическом университете, г. Пекин, Китай (Beijing Institute of Technology, Beijing, China).

Исследовательские и прикладные Проекты. Автор Диссертации являлся руководителем и со-исполнителем российских и международных научных Проектов.

Руководитель:

- Проекта РФФИ 14-03-00838 "Моделирование кинетики детонационных процессов в газовых смесях углеводородов с воздухом", 2014-2015;

- Проекта РФФИ 17-03-01351 "Приведенная детонационная кинетика и структура детонационной волны в многотопливных газовых смесях", 2017-2019.

- Проекта РФФИ 18-58-53031 "Взаимодействие взрывных и ударных волн с микро- и макро- объектами", 2018-2019.

Со-исполнитель:

- Проекта РФФИ 15-08-05166 "Численное исследование конвекции реагирующих газовых смесей", 2015-2017;

- Совместного исследовательского Проекта, выполняемого Институтом Теоретической и Прикладной Механики им. С.А. Христиановича СО РАН и Первым Национальным Университетом Науки и Технологии в городе Гаосюн (Тайвань), финансируемый СО РАН совместно с Национальным Научным Советом Тайваня: "Математическое моделирование взрыво-пожаробезопасности струй и облаков силана", 2013-2016;

- Проекта Немецкого Исследовательского Сообщества (DFG): DFG-Geschaftszeichen: NI 876/1-4 "Blasenexplosionen in organischen Lösemitteln" ("Взрывы пузырьков в органических растворителях"), выполненного в Федеральном институте по исследованию и тестированию материалов (Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM)) в г. Берлине, Германия, в 2002-2007.

Результаты указанных Проектов по моделированию взрывных процессов в газожидкостных смесях, кинетики детонационного сгорания углеводородов и подавлению детонации облаками химически инертных микрочастиц, принадлежащие П.А. Фомину, вошли в настоящую Диссертацию.

Автор Диссертации являлся со-исполнителем промышленно ориентированных Проектов по взрывобезопасности криогенных газокapельных систем, подавлению детонации в угольных шахтах и расчету непрерывной детонации в двигателях. В рамках данных Проектов автору настоящей Диссертации принадлежит разработка физико-математической моделей газокapельной детонации, подавления газовой детонации облаками химически инертных микрочастиц и обобщенной кинетики детонационного сгорания углеводородов.

Результаты, полученные в рамках указанных промышленно ориентированных Проектов, и принадлежащие П.А. Фомину лично, представлены в настоящей Диссертации.

Лекционные курсы. Представленные в Диссертации результаты использованы в лекционных курсах в:

- Сибирском Государственном Университете Геосистем и Технологий в г. Новосибирске. Лекции по курсам: Физика взрыва и удара, Теория энергетических материалов;
- Первом Национальном Университете Науки и Технологии в г. Гаосюн, Тайвань (National Kaohsiung First University of Science and Technology (NKFUST, FirstTech), Kaohsiung, Taiwan). Лекции по курсам: Горение и взрыв (Fire and explosion) и Физика детонации и ударно-волновая динамика (Detonation physics and shock wave dynamics).

Награды и премии. Работа “Неидеальная детонация систем типа газ-конденсированная фаза” получила Премию Ленинского комсомола в области науки и техники (1989 г.) [116]. Описанные в ней результаты по химической кинетике газовых и газожидкостных систем и детонации газочапельных и газопленочных систем, принадлежащие П.А. Фомину, вошли в настоящую Диссертацию.

Работа А.В. Троцюка и П.А. Фомина по численному моделированию параметров и многофронтной структуры детонационной волны в метано-воздушных смесях (П.А. Фомину принадлежала модель химической кинетики детонационного сгорания метана) вошла в число важнейших результатов Сибирского Отделения РАН за 2014 год.

Благодарности. Автор считает своим приятным долгом поблагодарить: своего Учителя Ю.А. Николаева^{1,*} и своих коллег и соавторов А.В. Троцюка¹, А.А. Васильева¹, А.В. Федорова^{2,*}, Д.В. Воронина¹, В.К. Кедринского¹, С.П. Таратугу¹, Д.В. Тропина², К. Митропетроса (K. Mitropetros)³, Х. Хиеронимуса (H. Hieronymus)³, Дж.-Р. Чена (J.-R. Chen)⁴ и И.Б. Палымского⁵ за плодотворное многолетнее сотрудничество и огромное удовольствие от совместной работы.

Автор выражает особую признательность А.В. Федорову^{2,*} и А.А. Васильеву¹ за многолетнюю всестороннюю поддержку.

*К сожалению, Ю.А. Николаев и А.В. Федоров безвременно ушли от нас.

¹Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск

²Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, г. Новосибирск

³Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Berlin, Germany

⁴National Kaohsiung University of Science and Technology (Kaohsiung, Taiwan)

⁵Сибирский Государственный Университет Телекоммуникаций и Информатики
(СибГУТИ), г. Новосибирск

ГЛАВА 1. ОБОБЩЕННЫЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ГАЗОВЫХ, ГАЗОЖИДКОСТНЫХ И ГАЗОПЫЛЕВЫХ СМЕСЯХ

1.1. Введение

Теоретическое моделирование взрывных и детонационных процессов в (i) химически активных газах, (ii) газожидкостных системах (газокапельных, газопленочных, пузырьковых), в которых химическая реакция происходит только в газе, и (iii) газопылевых смесях (химически реагирующий газ - химически инертные твердые частицы) невозможно без адекватного реальности описания химических превращений. Делается это в рамках химической кинетики или (если таковое возможно по условиям рассматриваемого быстропотекающего процесса) в предположении химического равновесия.

Принципиальных трудностей для “точного” расчета химического равновесия в идеальных водородо- и углеводородо-кислородных газовых смесях с инертными разбавителями (именно такие газовые смеси будут нас интересовать в дальнейшем) нет. Под “точным” будем понимать соответствующий расчет, выполняемый с учетом детальных уравнений химического равновесия. В его рамках надо решить алгебраическую систему уравнений химического равновесия, атомарного баланса и уравнения состояния при заданных давлении (плотности) и температуре. Подобного рода расчеты широко используются при моделировании взрывных и детонационных волн в газовых смесях. Например, при расчете параметров детонации Чепмена-Жуге, на звуковой поверхности которых газ полагается химически равновесным (см., например, [117-119]).

Несмотря на отсутствие принципиальных сложностей, “точный” расчет химического равновесия в рассматриваемых газовых смесях является достаточно громоздким, в силу чего его использование в инженерных расчетах и аналитическом анализе сложных взрывных и детонационных процессов крайне затруднительно. Поэтому обычной практикой при анализе экспериментальных данных, инженерных расчетах и аналитическом описании взрывов и детонации газовых смесей, является предположение о постоянстве молярной массы ($\mu = const$), теплового эффекта ($Q = const$) и показателя адиабаты ($\gamma = const$), (см., например, [120-124]). Адиабатическая связь между давлением P и плотностью ρ при этом имеет вид: $P / \rho^\gamma = const$. Теплоемкости газа при постоянном объеме и давлении C_p и C_v в рамках рассматриваемого подхода постоянны, а их отношение равно показателю адиабаты: $C_p / C_v = \gamma$. Подобная модель химического равновесия очень удобна для аналитического анализа взрывных и детонационных процессов в силу своей простоты. В то же время ее использование может приводить к существенным ошибкам. Например, в стехиометрической водородо-кислородной смеси

молярная масса химически равновесных продуктов реакции при изменении температуры может, в принципе, изменяться в 3 раза, от 18 до 6 кг/кмоль при полной рекомбинации и диссоциации продуктов реакции, соответствующих достаточно низким и высоким температурам соответственно. Тепловой эффект химической реакции при этом меняется от своего максимального значения до нуля. К тому же рассматриваемая модель не соответствует принципу Ле Шателье. Изменение давления и температуры химически равновесного газа приводит к сдвигу химического равновесия, что, в соответствии с принципом Ле Шателье, демпфирует влияние этих изменений на термодинамические параметры смеси. Например, повышение температуры приводит к дополнительной диссоциации продуктов реакции, уменьшающей тепловой эффект химического превращения.

Таким образом, существовала потребность в разработке простых, физически обоснованных и высокоточных приведенных моделей химического равновесия, пригодных для расчетов взрывных и детонационных процессов, которые соответствуют принципу Ле Шателье, второму началу термодинамики, способны привлечь внимание к изменению (возможно, значительное) термодинамических параметров газовых смесей, связанное со сдвигом химического равновесия при изменении давления и температуры, и рассчитывать адиабатическую (изэнтропическую) кривую. И подобного рода модели химического равновесия газовых смесей были предложены (в том числе и автором настоящей Диссертации) и успешно верифицированы (см. ниже).

В работе Ю.А. Николаева [125] предложена двустадийная модель химической кинетики и вытекающая из нее модель химического равновесия в водородо-кислородных газовых смесях. Краткое изложение основных положений этих моделей будет приведено в отдельном пункте настоящей Главы.

При разработке модели химического равновесия в газовой смеси нами была взята за основу приближенная модель химического равновесия из [125], которая обладает рядом принципиальных достоинств. В ее рамках молярная масса и химическая часть внутренней энергии газа вычисляются по явным алгебраическим выражениям в зависимости от давления (плотности) и температуры. Модель проста, физически обоснована, обладает высокой точностью и соответствует принципу Ле Шателье. Она позволяет вычислять изменение молярной массы газа и теплового эффекта химической реакции при сдвиге химического равновесия. К сожалению, модель [125] была незамкнутой, поскольку в ней отсутствовали формулы для расчета суммарной внутренней энергии газа и показателя адиабаты (скорости звука), и, соответственно, ее использование для расчета взрывных и детонационно-волновых процессов в газовых смесях было проблематичным. Кроме того, она не могла быть использована для углеводородо-кислородных смесей.

В наших работах [1, 2] приведенная модель химического равновесия [125] была модифицирована. Была расширена область ее применимости на любые смеси, содержащие атомы C , H , O и инертные газы Ar и N_2 . То есть появилась возможность описывать химическое равновесие в газовых смесях, содержащих углеводороды. Добавлены алгебраические формулы для расчета термодинамической части внутренней энергии газа. Это позволило рассчитывать полную внутреннюю энергию смеси, чего в рамках [125] делать было нельзя. Выведены явные алгебраические формулы для расчета теплоемкостей и показателя адиабаты химически равновесной смеси при заданных давлении (плотности) и температуре. Показана высокая точность предложенной модели на расчетах молярной массы, внутренней энергии и скорости звука. Таким образом, в [1, 2] предложена простая и, вместе с тем, высокоточная модель химического равновесия, соответствующая (как и [125]) принципу Ле Шателье, и применимая для расчета взрывных и детонационно-волновых процессов в водородо- и углеводородо-кислородных газовых смесях. Для удобства последующего изложения обозначим эту нашу модель химического равновесия в газе аббревиатурой НФ. В течении порядка 7 лет, до появления работы [126] (см. ниже), модель НФ, в той или иной мере, использовалась как автором настоящей Диссертации для моделирования газокапельной [3] и газопленочной [4] детонации, так и другими исследователями для решения широкого круга научных и прикладных задач (например, моделирования газовой [109] и газокапельной [110] детонации, процессов в стволе установок для детонационно-газового нанесения порошковых покрытий [112], разгона и нагрева частиц в детонационной волне [113], процессов теплообмена в камерах для детонационного удаления заусенцев [114], расчета тяги двигателей, использующих детонационное сгорание газовых смесей [115]).

В работе [126] предложена несколько иная, чем в НФ, формула для расчета термодинамической части внутренней энергии газовой смеси, а кинетическое уравнение (и, соответственно, уравнение химического равновесия), предложенное в [125] и используемое в модели НФ, подправлено с тем расчетом, чтобы оно соответствовало второму началу термодинамики. Для удобства последующего изложения обозначим рассматриваемую модель [126] аббревиатурой НЗ. В работе [126] также приведено сравнение точности моделей НФ и НЗ для водородо-кислородной смеси и показано, что результаты расчета внутренней энергии, молярной массы и показателя адиабаты по моделям НФ и НЗ практически не отличаются между собой. Отмечено также, что они хорошо соответствуют расчету, выполненному с учетом детальных уравнений химического равновесия. Тем не менее, предпочтительнее использовать модель НЗ, так как именно она соответствует второму началу термодинамики.

Позднее, в нашей работе [7], было получено обыкновенное дифференциальное уравнение для расчета адиабатической (изэнтропической) кривой химически равновесного газа. Оно

дополняет модели НФ и НЗ при моделировании соответствующих течений сплошных сред. Например, при моделировании динамики химически равновесных газовых пузырьков при ударно-волновом нагружении пузырьков сред, и пузырьковой детонации (см., например, наши работы [6, 10, 14, 20]).

Отметим, что довольно часто, при моделировании химически равновесных течений газовой смеси, дополнительно к расчету молярной массы и внутренней энергии газа, что удобно делать по модели НЗ, необходимо рассчитывать (i) показатель адиабаты, скорость звука, теплоемкость и (ii) изоэнтропическую кривую. Для этого удобно использовать формулы из модели НФ и [7] соответственно. При использовании модели НЗ для углеводородо-кислородных смесей, необходимо использовать алгоритм расчета констант, предложенный в модели НФ. Для удобства дальнейшего изложения обозначили аббревиатурой НЗ+ модель НЗ, дополненную формулами для расчета термодинамических параметров смеси и алгоритмом вычисления констант для углеводородо-кислородных смесей, предложенных в модели НФ, и уравнением изоэнтропы из [7]. Высокая точность модели НЗ+ подтверждена в наших расчетах параметров волны Чепмена-Жуге в ацетиленовых [32] и метановых [75, 77] смесях и расчета $D \rightarrow D$ отражения детонационной волны от жесткой стенки в ацетиленовой смеси.

Как и модель НЗ, модель химического равновесия НЗ+ является простой, физически обоснованной, соответствующей второму началу термодинамики и принципу Ле Шателье. Она обладает высокой точностью и применима для расчета взрывных и детонационно-волновых процессов в водородо- и углеводородо-кислородных газовых смесях. Она напрямую, или в составе других моделей (см. ниже), была нами успешно использована при моделировании параметров газовой детонации [32], взрывных процессов в пузырьковых средах (например, [9]), пузырьковой детонации (например, [6, 10, 14, 20]), расчете адиабатической температуры пламени [36] и конвекции химически равновесных газовых систем (например, [34, 91]). Рассматриваемая модель полностью или частично применялись и другими исследователями для решения широкого круга научных и прикладных задач. Например, для двумерного численного моделирования газовой детонации [105-108], квазиодномерного расчета газовой детонации [109], параметров и структуры волны пузырьковой детонации [111]. Столь широкое использование модели НЗ+ свидетельствует о ее актуальности.

Дополнительно отметим, что модель химического равновесия НЗ+ использована и в наших расчетах конвекции Релея-Бинара в химически равновесном газе [28, 34, 35, 39, 79, 91], а модель НФ – при моделировании Тунгусского взрыва 1908 года [8, 38, 50, 80, 83] (см. ниже).

Рассмотрим газовую смесь, находящуюся в состоянии химического равновесия. При изменении (в силу каких-либо причин) давления и температуры химическое равновесие нарушается, и химическому составу смеси необходимо время, чтобы “подстроиться” под

изменившиеся условия. Представляется интересным и необходимым получить формулу для оценки характерного времени восстановления химического равновесия. Если внешние условия меняются быстрее этого характерного времени, предположение о химическом равновесии смеси выполняться не будет. И наоборот, при достаточно медленном изменении давления и температуры (по сравнению с характерным временем восстановления химического равновесия) можно обоснованно полагать, что химический состав смеси является квазиравновесным.

Простая аналитическая формула для оценки характерного времени восстановления химического равновесия получена нами в [1] и представлена в настоящей Главе. Она уже использована в наших работах по моделированию газокапельной детонации (см. [3] и настоящую Главу) и взрывных процессов в химически активных пузырьковых средах (см. [6, 9, 42, 74] и Главы 2 и 4 настоящей Диссертации). Для этих процессов характерные времена изменения параметров газа, вызванные динамикой двухфазных смесей и межфазным массообменом, намного больше характерного времени восстановления химического равновесия. Это позволило при рассмотрении соответствующих взрывных и детонационных процессов полагать, что после истечения периода индукции и мгновенной химической реакции, происходит непрерывный сдвиг химического равновесия.

Рассмотрим химически активные гетерогенные газожидкостные смеси с реакцией только в газовой фазе и межфазным массообменом (например, газокапельные, газопленочные и пузырьковые смеси). И в этом случае, если химический состав и масса перешедшей в газ жидкости известны, расчет химического равновесия в газовой фазе рассматриваемых гетерогенных смесей принципиальных трудностей не представляет. Тем не менее, он включает в себя большое число уравнений и переменных и, соответственно, его использование в аналитических, инженерных, да и численных расчетах взрывных и детонационных процессов может быть крайне затруднительным. Это является причиной того, что в аналитических и численных расчетах взрывных и детонационных процессов в рассматриваемых газожидкостных смесях использовались простые приведенные модели химического равновесия. Например, в работах [127, 128], посвященных моделированию газокапельной детонации, термодинамические параметры смеси (молярная масса и теплоемкость газовой фазы, тепловой эффект химической реакции на единицу массы испаренной жидкости, показатель адиабаты газа) полагались постоянными. Исключений было немного (например, в модели газокапельной детонации [129] сделан учет зависимости показателя адиабаты от состава газа, но при этом его зависимость от давления (плотности) и температуры не учитывалась). Простота подобных моделей зачастую является причиной их низкой точности. Например, в криогенной газожидкостной смеси: жидкий кислород – газообразный водород молярная масса газовой смеси при испарении достаточно большого количества жидкости может увеличиться на

порядок, поскольку молярная масса кислорода в 16 раз превышает молярную массу водорода. Поэтому существовала потребность в разработке простой, физически обоснованной и высокоточной приведенной модели химического равновесия, которая способна принять во внимание изменение (возможно, значительное) термодинамических параметров газовых смесей, связанное со сдвигом химического равновесия при вариации давления, температуры и межфазном массообмене.

В наших работах [2, 3] (см. также Диссертацию [5]) предложена приведенная модель химического равновесия в газожидкостных смесях с газовой химической реакцией при наличии испарения жидкости. Рассматриваемая модель является расширением нашей модели химического равновесия в газовых смесях НФ на газожидкостные смеси и позволяет учитывать влияние межфазного массообмена на сдвиг химического равновесия. Она успешно использована в нашей модели газокапельной детонации [3]. В дальнейшем, в рамках рассматриваемой модели [2, 3], были использованы формулы для расчета молярной массы, внутренней энергии и показателя адиабаты газовой фазы, а также уравнение для расчета адиабатической кривой из модели НЗ+. Полученная таким образом модификация модели химического равновесия в газожидкостной среде была нами успешно использована для исследования взрывных процессов в химически активных пузырьковых смесях (см. [9, 42, 74] и Главы 2 и 4 настоящей Диссертации). Модель химического равновесия в газовой фазе двухфазной газожидкостной среды при наличии испарения жидкости [2, 3] представлена в настоящей Главе. Отметим, что рассматриваемая модель может быть применима и для описания химического равновесия в газовой фазе двухфазной среды газ-твердое тело при наличии перехода твердой компоненты в газ.

Рассмотрим двухфазную газопылевую смесь химически инертных твердых микрочастиц, взвешенных в газе, находящемся в состоянии химического равновесия. Частицы достаточно малы, чтобы в любой момент времени находиться в тепловом равновесии с газом, т.е. температура газовой и конденсированной фаз равны. Простые и высокоточные аналитические формулы для расчета термодинамических параметров такой двухфазной смеси могут быть полезны для численного неоднородного моделирования ослабления и подавления газовой детонации облаком химически инертных микрочастиц, расчете разлета высокотемпературных газопылевых облаков и взрыва газовой смеси в запыленной атмосфере. Такие формулы предложены в наших работах [14, 44, 45, 51] и представлены в данной Главе. Они уже использованы нами при расчете параметров волны Чепмена-Жуге и $D \rightarrow D$ отражения в рассматриваемой двухфазной смеси в рамках анализа эффективности метода ослабления и подавления волны газовой детонации облаком химически инертных микрочастиц с различными термодинамическими свойствами (см. [44, 45, 51, 54-56] и Главу 5 настоящей Диссертации).

Использованы они и другими авторами [130] при моделировании ослабления волны многофронтной газовой детонации химически инертными микрочастицами.

Рассматриваемая модель химического равновесия в газопылевой смеси использована и в наших работах [96, 103] для описания процесса управления конвективными процессами в химически равновесной газовой смеси путем добавления химически инертных микрочастиц (см. ниже).

Присутствие свободного и конденсированного углерода (сажи) в продуктах реакции является существенной чертой взрывных процессов в переобогащенных углеводородным горючим газовых смесях (см., например, [131-134]). В переобогащенных углеводородным горючим газожидкостных смесях с реакцией в газовой фазе также возможно сажеобразование (например, при детонации в системе газообразный окислитель - пленка жидкого углеводородного горючего [4, 135]). Таким образом, адекватный расчет термодинамических параметров химически активной смеси газа при наличии сажи (внутренней энергии, теплоемкости, показателя адиабаты, молярной массы газовой фазы и т.д.) необходим для описания процессов горения и детонации в широком диапазоне газовых, газокапельных, газопленочных и пузырьковых смесей.

Кинетика сажеобразования в продуктах газозидкостных химических реакций является сложной и к настоящему времени не решенной полностью научной проблемой физики горения и взрыва газовых смесей [136-138]. В рамках настоящей Диссертации эта проблема не рассматривается. К счастью, во многих научных и практических задачах вполне достаточно рассмотреть только состояние химического равновесия в смеси газа и сажи. Например, в [131, 134], в рамках расчета параметров волны Чепмена-Жуге (Ч.-Ж.) в переобогащенных углеводородным горючим газовых смесях, сделан “точный” расчет химического равновесия в смеси газа и сажи, включающий расчет детального химического состава газа и концентрации конденсированной фазы.

Отметим, что “точный” расчет химического равновесия в смеси газа и сажи достаточно громоздок. Соответственно, при проведении инженерных и научных расчетов взрывных и детонационных процессов в переобогащенных углеводородным горючим газовых и газожидкостных смесях “точный” расчет химического равновесия не всегда удобен или возможен. Поэтому существовала потребность в разработке простой приведенной модели для описания химического равновесия в смеси газа и сажи. Отметим, что при моделировании взрывных и детонационных процессов в газожидкостных смесях процессы межфазного тепло- и массообмена довольно часто известны только по порядку величины. В этом случае использование приведенных моделей для качественного описания химического равновесия в смеси газа и сажи является вполне допустимым.

Нами было предложено использовать модель химического равновесия в гетерогенных смесях газа с химически инертными микрочастицами (см. [14, 44, 45, 51] и настоящую Главу), и для качественного описания химического равновесия в смесях газа и сажи. Это позволяет проводить оценочные расчеты термодинамических параметров продуктов реакции при моделировании горения, взрыва и детонации в переобогащенных углеводородным горючим газовых и гетерогенных (пузырьковых, газокапельных, газопленочных) смесях. Такой алгоритм расчета химического равновесия в смеси газа и сажи уже успешно использован нами при моделировании детонационной волны в газопленочных смесях (см. [4] и настоящую Главу) и описании ударно-волновой динамики и взрыва пузырьков ([14, 42, 74, 82] и Главы 2 и 4 настоящей Диссертации). В [36] (см. также настоящую Главу) приведен пример использования данного алгоритма и для расчета адиабатической температуры пламени смеси углеводородного горючего (ацетилен) с окислителем при наличии в продуктах реакции сажи.

После разработки моделей НФ и НЗ+ появились работы [139, 140], в которых предложены еще более точные (чем в НФ и НЗ+) формулы для расчета молярной массы газа в состоянии химического равновесия и внутренней энергии газовой смеси. В рамках существующей практики решения научных и инженерных задач, связанных с горением, взрывом и детонацией газовых систем, эти формулы, как правило, пока не используются (что не означает, что они не могут быть использованы в будущем). В проведенном нами моделировании химической кинетики детонационного сгорания газовых смесей (например, [75, 77]) формулы из [139, 140] не применялись. Это связано с тем, что точность расчета параметров детонации, основанного на использовании нашей модели кинетики детонационного сгорания метана, разработанной с учетом модели НЗ+, достаточна [75, 77]. Не исключена возможность использования [139, 140] при моделировании детонации в смесях тяжелых углеводородов с окислителем.

Для описания структуры детонационной волны в газовых смесях необходимо учитывать кинетику химических превращений. Подчеркнем, что в дальнейшем нас будут интересовать только химическая кинетика детонационного сгорания газовых смесей. Химическая кинетика пламен в рамках данной Диссертации не рассматривается.

“Точное” (с использованием детальных кинетических схем) описание кинетики химических превращений в газовых смесях существенно более сложная задача по сравнению с “точным” расчетом химического равновесия. Детальные кинетические схемы окисления газовых смесей при детонационных давлениях и температурах насчитывают десятки элементарных стадий для водородо-кислородных смесей и многие десятки (а, как правило, сотни) элементарных стадий для углеводородо-кислородных смесей [141-145]. Поскольку энергии активации элементарных стадий могут сильно отличаться друг от друга, описание химических превращений в рамках детальных кинетических схем вынуждает решать системы

жестких обыкновенных дифференциальных уравнений с сотнями слагаемых. Интегрирование таких систем неудобно своей громоздкостью, трудной обозримостью результатов, большим объемом численных вычислений, и, соответственно, большим временем расчетов. Если же системы кинетических уравнений необходимо интегрировать совместно с неоднородными уравнениями движения сплошной среды (как при расчете многофронтной ячеистой структуры волны газовой детонации), то решение подобной задачи для углеводородо-кислородных смесей в настоящее время (и в обозримой перспективе) весьма проблематично ввиду громоздкости вычислений и соответствующих огромных затрат машинного времени. Отметим, что кинетические схемы, полученные в результате некоторого сокращения числа элементарных стадий и/или реагирующих компонент в детальных кинетических схемах, основанного на тех или иных математических подходах (см., например, [143, 144]), также не могут использоваться при численном неоднородном моделировании химических превращений в детонационной волне, распространяющейся по углеводородо-кислородным смесям. Это связано с тем, что и после подобного рода сокращений объем необходимых вычислений, и, соответственно, затраты машинного времени остаются чрезмерно большими. Фактически, к настоящему времени с помощью детальной кинетики выполнен двумерный численный расчет многофронтной ячеистой структуры детонационной волны лишь в водородо-воздушных смесях, относящихся к числу наиболее простых с точки зрения кинетического механизма [146-150].

Громоздкость вычислений, проблема выбора подходящих кинетических схем и огромного числа кинетических констант служат непреодолимым препятствием на пути использования детальной кинетики при численных неоднородных расчетах параметров и структуры волн газовой детонации в углеводородо-кислородных смесях. Поэтому большое распространение при численном моделировании многофронтной структуры детонационных волн в углеводородо-кислородных (да и в водородо-кислородных) газовых смесях получили приведенные (приближенные, обобщенные) модели кинетики, позволяющие существенно упростить кинетические расчеты и значительно сократить их объем. И, тем самым, позволяя выполнить расчет структуры волны до получения конечного результата. В дальнейшем мы будем рассматривать приведенные модели детонационного сгорания газовых смесей, используемые только в численных многомерных расчетах структуры и параметров детонационных волн.

Существующие приведенные модели кинетики детонационного сгорания газовых смесей, предназначенные для численного моделирования многофронтной структуры детонационной волны, как правило, являются одно- или двустадийными. Модели [151-164] – одностадийные, как правило, Аррениусовского типа. В двустадийных моделях [165-169] использовался подход кинетических моделей [170, 171], основанный на разделении химической реакции на период

индукции и зону основного тепловыделения, которая описывалась с учетом работы [172]. В двустадийных кинетических моделях [173-182] константы второй стадии подбирались из сравнения результатов расчетов одномерной детонационной волны с соответствующими результатами расчетов по детальной кинетике.

Как отмечено выше, приведенные модели кинетики, в отличие от детальных кинетических моделей, позволяют провести численное моделирование структуры детонационных волн. В то же время они не свободны от принципиальных недостатков, которые мы перечислим ниже.

Как правило, приведенные модели кинетики игнорируют изменение молярной массы и показателя адиабаты смеси в зоне реакции детонационной волны. А такое изменение может быть значительным. Например, молярная масса смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $2\text{CO} + \text{O}_2$ при полной рекомбинации продуктов увеличивается в полтора раза по сравнению с начальной. При этом смесь из двухатомной становится трехатомной с соответствующим изменением показателя адиабаты.

Еще один принципиальный недостаток практически всех приведенных кинетических моделей, используемых для численного моделирования неоднородной структуры газовой детонации, состоит в том, что они не удовлетворяют принципу Ле Шателье. В рамках этих моделей (а они описывают необратимое химическое превращение с монотонным тепловыделением) даже очень высокая температура в какой-либо области пространства за фронтом детонационной волны не приведет к диссоциации молекул и уменьшению теплового эффекта химической реакции.

Рассматриваемые приведенные кинетические модели должны описывать химическое превращение целиком – от начального состояния и до состояния химического равновесия. И в состоянии химического равновесия они должны удовлетворять второму началу термодинамики. Другая сторона этого условия состоит в том, что и вид кинетического уравнения, и вид калорического уравнения состояния, не могут быть произвольны, а должны быть согласованы между собой с учетом второго начала термодинамики, как это сделано, например, в [126] (см. выше). В соответствии с ним энтропия в состоянии химического равновесия достигает своего максимума, а соответствующий термодинамический потенциал – своего минимального значения. В то же время в рамках существующих приведенных моделей кинетики подобная процедура согласования отсутствует.

Не свободны приведенные кинетические модели и от произвола в выборе констант, которые, по сути, являются подгоночными параметрами.

Сделаем следующее принципиальное замечание. Можно ли использовать детальные кинетические схемы для проверки точности рассматриваемых приведенных моделей кинетики для углеводородо-кислородных смесей? На этот вопрос следует дать отрицательный ответ!

Дело в том, что детальные кинетические модели тестируются на расчетах длительности периода индукции за ударными волнами, на расчетах пламен, параметров одномерных детонационных волн и т.д. В то же время точность этих моделей для численных расчетов многофронтной структуры детонационных волн проверена быть не может, поскольку подобные задачи, как указано выше, в силу своей громоздкости, не могут быть решены. Соответственно, точность рассматриваемых приведенных кинетических моделей должна проверяться непосредственно в расчетах параметров и структуры многофронтных детонационных волн и сравнении результатов расчетов с экспериментом, а не посредством сравнения результатов расчетов по детальным кинетическим механизмам и приведенным моделям кинетики между собой, даже если эти расчеты проводятся при детонационных давлениях и температурах. В подтверждение приведенных здесь рассуждений отметим, что результаты расчетов двумерной структуры детонационной волны в водородо-кислородных смесях [146-150], выполненные с использованием хорошо известных, простых (по сравнению с углеводородами) и апробированных на расчетах пламен и периодов индукции за ударными волнами, параметров одномерной детонации и т.д., кинетических схем, вопреки ожиданиям, далеко не всегда коррелируют с экспериментом по размеру детонационной ячейки и степени регулярности ячеистой структуры.

Ю.А. Николаевым в работе [125] была разработана приведенная двустадийная модель химической кинетики детонационного сгорания водородо-кислородных смесей. Полагалось, что во время периода индукции молярная масса газа не меняется, а тепловыделение равно нулю. Для вычисления молярной массы смеси в зоне основного тепловыделения предложено обыкновенное дифференциальное уравнение. Химическая часть внутренней энергии (и тепловой эффект химической реакции) вычислялась по явной алгебраической зависимости от молярной массы газа. В [126] модель [124] была модифицирована, что обеспечило полученной в результате модификации модели соответствие второму началу термодинамики. Модель кинетики [126] физически обоснована, характеризуется простотой и небольшим объемом вычислений (т.е. может использоваться в численных расчетах ячеистой структуры детонационной волны). Она обладает высокой точностью, соответствует принципу Ле Шателье и второму началу термодинамики. По совокупности своих свойств она не имеет равных среди приведенных кинетических моделей, используемых в численном моделировании многофронтной структуры детонационной волны в водородо-кислородных смесях. Данная модель была успешно верифицирована в расчетах параметров и двумерной ячеистой структуры детонационной волны [105] и отражения многофронтной детонационной волны от клина [107].

Модель кинетики [126] была взята автором настоящей Диссертации за основу при разработке приведенной модели химической кинетики детонационного сгорания метана (см.

описание полученной модели в наших работах [73, 75, 77, 85, 87] и настоящей Главе). Выбор метана для моделирования связан как с его практической значимостью (взрывобезопасность шахт, использование в технических устройствах и т.д.), так и тем, что метан открывает ряд предельных углеводородов, и полученный опыт моделирования детонационного сгорания метана можно обобщить на произвольные углеводороды. Разработанная модель кинетики для метана обладает тем же набором достоинств, что и модель [126]: физическим смыслом, простотой, высокой точностью, пригодностью для численного моделирования многофронтной структуры детонационной волны, соответствием второму началу термодинамики и принципу Ле Шателье. Проведенные А.В. Троцюком расчеты многофронтной структуры детонационной волны в метано-воздушных [52, 57, 58, 61, 63, 69, 71, 75, 95] и метано-кислородных [77, 85, 87] смесях различной стехиометрии показали высокую точность предложенной приведенной модели кинетики детонационного сгорания метана. Как нерегулярная ячеистая структура детонационной волны, так и средний размер детонационной ячейки, полученные в расчетах, хорошо соответствуют эксперименту (см. ниже).

Углеводородные горючие не исчерпываются метаном. В наших работах [94, 101] кинетическая модель для метана [73, 75, 77, 85, 87] обобщена на случай детонационного сгорания произвольного углеводорода состава C_nH_m . Полученная кинетическая модель ждет своей верификации.

Многотопливные газовые смеси широко встречаются в природе и технике. К числу таких смесей, например, относятся: бинарная смесь водорода с окисью углерода (синтез-газ), используемая в химической промышленности и теплоэнергетике, и бинарная смесь метана с водородом, имеющая хорошие перспективы использования в ракетных двигателях. Для решения соответствующих проблем взрывобезопасности и практического использования многотопливных смесей необходим численный расчет параметров и двумерной многофронтной структуры детонационной волны в таких смесях.

Как отмечено выше, использование детальных кинетических схем при численном неоднородном моделировании детонационных волн в смесях даже одного углеводородного горючего с окислителем в настоящий момент практически невозможно. Кинетические схемы детонационного горения смесей нескольких горючих еще более сложны, чем соответствующие схемы для каждого горючего в отдельности. В этой связи, использование детальных кинетических схем при моделировании многофронтной детонационной волны в многотопливных газовых смесях также практически невозможно. В то же время, приведенных моделей кинетики детонационного сгорания таких смесей не разработано. Соответственно, все это делает невозможным численное моделирование многофронтной структуры детонационных волн в многотопливных газовых смесях. В этой связи задача разработки простых, физически

обоснованных и высокоточных приведенных моделей кинетики детонационного сгорания многотопливных газовых смесей является актуальной задачей, без решения которой численное моделирование многофронтной детонационной волны в таких смесях невозможно.

В работах [94, 95, 101] автором настоящей Диссертации впервые предложены приведенные модели химической кинетики детонационного сгорания смесей нескольких горючих. Модель для синтез-газа уже использована в расчетах А.В. Троцюка [104]. Полученные результаты по параметрам и двумерной структуре детонационной волны коррелируют с имеющимся экспериментом и расчетам по известной аналитической модели детонационной ячейки Васильева-Николаева [183].

Еще один класс газообразных горючих, который до недавнего времени оставался вне численного моделирования многофронтной структуры детонационной волны – монотоплива, которые могут разлагаться с выделением тепла без присутствия окислителя. В газовых смесях, содержащих монотопливо, обнаружен принципиально новый тип детонационной структуры – двухразмерная (бифуркационная) ячеистая структура [184-186]. В работе [31] автором настоящей Диссертации предложена приведенная модель кинетики детонационного сгорания водородо-кислородной смеси с небольшими добавками монотоплива (перекиси водорода). Использование данной кинетической модели позволило, по-видимому, впервые, получить двухразмерную бифуркационную структуру в рамках численного моделирования двумерной структуры волны газовой детонации (расчет А.В. Троцюка [31]).

Как отмечено выше, предложенная нами модель химического равновесия в двухфазной газожидкостной среде [2, 3] успешно использована в нашей работе [3] при моделировании стационарной газокапельной детонации с целью учета сильного изменения термодинамических параметров газовой фазы, обусловленного сдвигом химического равновесия, в том числе при наличии межфазного массообмена. Но модель [3] является не только примером успешного использования рассматриваемой модели химического равновесия. Она представляла и самостоятельный научный и практический интерес.

Подробный обзор экспериментальных исследований газокапельной детонации и состояния теоретического моделирования этого процесса на момент разработки нашей модели [3], представлен во 2 Главе нашей кандидатской Диссертации [5] (доступна в свободном доступе в Интернете [187]) и здесь не приводится.

Практический интерес исследования газокапельной детонации был связан с необходимостью решения проблем детонационной безопасности при хранении, транспортировке и использовании горючих жидкостей. Например, взрывобезопасностью советской космической системы Энергия-Буран, использовавшей криогенную водородо-кислородную смесь.

Научный интерес моделирования рассматриваемого процесса был связан с его сложностью (многофазная среда, химические реакции при наличии межфазного тепло- и массообмена, неустойчивости межфазных поверхностей, турбулентность и т.д.), что обуславливало существование на момент появления работы [3] проблем в теоретическом моделировании газокапельной детонации. Перечислим те из них, которые получили свое разрешение в [3].

Одной из принципиальных трудностей при построении замкнутых моделей стационарной газокапельной детонации являлась необходимость замыкания системы уравнений. Использование уравнения характеристики (условия Чепмена-Жуге) и условия совместности параметров на характеристике (условие равенства в плоскости Чепмена-Жуге мощности источников тепла и теплотеря) – верный и единственно универсальный способ замыкания системы уравнений, описывающих стационарный детонационный процесс в газокапельной смеси. Использование в замкнутых моделях рассматриваемого процесса каких-либо других правил отбора стационарной скорости волны зачастую приводило к несоответствию результатов расчетов эксперименту. Например, в [127, 128, 188-190] полагалось, что всегда имеет место полное выгорание капель внутри зоны реакции, и, соответственно, описание основного свойства волны – зависимости ее скорости от размера капель, было невозможным. В [129, 191] полагалось, что на звуковой поверхности скорости жидкой и газообразной фаз выравниваются, а скорость волны бралась из эксперимента.

В модели [192, 193] принималось, что плоскость Чепмена-Жуге находится в месте истечения периода индукции для газовой фазы. И на момент разработки нашей модели [3], только эта модель [192, 193] позволяла качественно описать зависимость скорости детонации от начального размера капель. В то же время, модель [192, 193] давала довольно заниженные по сравнению с экспериментом скорости детонации в распылах, содержащих капли размером $500 \div 1000$ мкм.

Другая трудность теоретического моделирования детонации газокапельных систем, как отмечено выше, состояла в необходимости учета сильного изменения теплового эффекта химической реакции и молярной массы газа внутри зоны реакции, обусловленного химическими превращениями при наличии межфазного массообмена.

Таким образом, существовала потребность в разработке замкнутой модели стационарной детонационной волны в газокапельной среде, принципиальными особенностями которой, по сравнению с традиционной практикой, являлись:

- учет сильного непостоянства тепловыделения и молярной массы газа внутри зоны реакции;

- использование физически обоснованного универсального условия отбора стационарной скорости волны.

Наша модель стационарной детонации в газокапельной среде [3] удовлетворяет указанным выше условиям. Она построена с учетом периода индукции, сдвига химического равновесия, деформации и дробления капель, потерь в стенки трубы. Модель позволяет находить скорость детонации, длину зоны реакции и профиль распределения параметров волны между передним ударным фронтом и плоскостью Чепмена-Жуге. Результаты расчетов хорошо соответствуют экспериментальным данным. Краткое описание данной модели и полученных на ее основе результатов представлено ниже (пункт 1.2.5).

Аналогичная разработанной нами модели стационарной газокапельной детонации предложена параллельно и независимо Д.В. Ворониным в работе [110], в которой сделан расчет параметров волны в криогенной монодисперсной водородо-кислородной смеси. По сравнению с нашей моделью, в [110] получен ряд дополнительных результатов: рассчитана сверхзвуковая зона волны, установлена возможность существования двух решений стационарной системы уравнений. В то же время, углеводородо-кислородные смеси не рассматривались, а влияние потерь в стенки трубы не анализировалось. В дальнейшем в [194-196] было показано, что на границах области неединственности решений реализуются режимы двухфронтной детонации, определена область существования неединственности стационарных решений, рассмотрены полидисперсные распылы, получены режимы недосжатой детонации, проанализировано влияние потерь в стенки трубы на параметры волны.

Традиционно, рассмотрение газокапельной детонации производилось в одномерном приближении. Относительно недавно появилась работа [197], в которой получена двумерная структура детонационной волны в газокапельной среде.

Как отмечено выше, предложенные нами модели химического равновесия в газах НФ и двухфазных смесях газа с частицами сажи [2] успешно использованы в нашей модели [4] при моделировании стационарной газопленочной детонации с целью учета сильного изменения термодинамических параметров газовой фазы по сечению трубы и наличия сажи в продуктах химического превращения. Но модель [4] являлась не только примером успешного использования рассматриваемых моделей химического равновесия. Она представляла и самостоятельный научный и практический интерес.

Подробный обзор экспериментальных исследований газопленочной детонации и состояния теоретического моделирования этого процесса на момент разработки нашей модели [4], представлен в 3 Главе нашей кандидатской Диссертации [5] (доступна в свободном доступе в Интернете: [187]), и здесь не приводится.

Практический интерес исследования газопленочной детонации был обусловлен, в частности, необходимостью решения проблем детонационной безопасности промышленных предприятий, имеющих газораспределительные и вентиляционные системы, на стенках труб которых могут образовываться (осаждаться) горючие жидкие и твердые пленки.

Научный интерес моделирования рассматриваемого процесса был связан с его сложностью (наличием волновой динамики двухфазной смеси, химических превращений при наличии межфазного тепло- и массообмена, неустойчивостей поверхностей раздела фаз и т.д.), что обуславливало существование на момент появления работы [4] проблем в теоретическом моделировании газопленочной детонации. В частности, существовала потребность в разработке замкнутой модели стационарной детонационной волны в газопленочной среде, принципиальными особенностями которой, по сравнению с традиционной практикой, являлись:

- учет наличия сажи в продуктах химического превращения и сильного непостоянства тепловыделения и молярной массы газа по сечению трубы;
- использование физически обоснованного универсального условия отбора стационарной скорости волны.

Модель [4] удовлетворяет указанным выше условиям. Она построена с учетом непостоянства параметров смеси по сечению трубы, сдвига химического равновесия, наличия сажи в продуктах реакции и потерь в стенку трубы. Модель позволяет вычислить скорость детонации, находить давление, температуру смеси, и профили распределения по радиусу параметров смеси (например, скорости и молярной массы) в плоскости Чепмена-Жуге, а также оценивать длину зоны реакции. Результаты расчетов соответствуют экспериментальным данным. Краткое описание данной модели и полученных на ее основе результатов приведено ниже (пункт 1.2.7).

В заключение данного Введения перечислим основные задачи, решение которых будет представлено в настоящей Главе:

- разработка приведенной модели химического равновесия в газовой смеси;
- оценка времени восстановления химического равновесия;
- разработка приведенной модели химического равновесия в двухфазных газожидкостных смесях при наличии межфазного массообмена;
- моделирование стационарной гетерогенной детонации в газокапельных смесях; верификация модели химического равновесия в газожидкостной смеси при наличии межфазного массообмена;
- разработка приведенной модели химического равновесия в двухфазной смеси химически реагирующего газа с химически инертными твердыми частицами; выработка

алгоритма использования модели для качественного описания химического равновесия в смесях газа и сажи;

- моделирование стационарной гетерогенной детонации в газопленочной смеси; верификация качественного алгоритма расчета химического равновесия в смеси газа и сажи;
- разработка приведенных моделей химической кинетики детонационного сгорания метана и углеводородных горючих произвольного состава C_nH_m ;
- разработка приведенных моделей кинетики детонационного сгорания многотопливных газовых смесей.
- разработка приведенной модели химической кинетики детонационного сгорания монотоплива (на примере перекиси водорода и озона).

Выполнение представленной здесь программы позволо создать мощный физико-математический аппарат для адекватного описания химических превращений при моделировании детонационных течений в газовых, газожидкостных (с реакцией в газовой фазе и межфазном массообмене) и газопылевых смесях (с химически инертной твердой фазой).

Разработанные модели стационарной детонации в газокапельной и газопленочной смесях, интересные с научной и практической точек зрения, подтверждают высокую эффективность предложенных моделей химического равновесия в газах, газожидкостных смесях и газопылевых смесях газа и сажи.

В данной Главе будут использованы следующие основные обозначения: ρ , P , T , μ - плотность, давление, температура и молярная масса газа; R - универсальная газовая постоянная; $\mu_a, \mu_{\min}, \mu_{\max}$ - молярные массы газа в атомарном, предельно диссоциированном и предельно рекомбинированном состояниях; A , K_+ - константы скорости диссоциации и рекомбинации обобщенных продуктов реакции; θ - эффективная температура возбуждения колебательных степеней свободы молекул; E - средняя энергия диссоциации обобщенных продуктов реакции; Y - параметр индукции; τ_i - период индукции при постоянных параметрах; τ - период индукции при переменных параметрах; U - полная удельная внутренняя энергия газа; U_{therm}, U_{chem} - термодинамическая и химическая части полной удельной внутренней энергии газа; γ - показатель адиабаты; $\mu_C, \mu_O, \mu_H, \mu_N, \mu_{Ar}$ - молярные массы атомов углерода, кислорода, водорода, азота и аргона; t - время; u_0 - скорость детонационной волны; c - скорость звука в газе; u - скорость газа; C_V, C_P - теплоемкости при постоянном объеме и давлении; a_0 - поперечный размер детонационной ячейки; $\tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3, \tilde{n}_4, \tilde{n}_5$ - суммарное число молей атомов C , H , O , N и Ar (не важно, в состав каких химических компонент входящих); $D_{H_2}, D_{O_2}, D_{OH}, D_{H_2O}, D_{CH_4}, D_{CO}, D_{CO_2}$ - энергии диссоциации молекул H_2 , O_2 , OH , H_2O , CH_4 , CO и

CO_2 на атомы; $\tilde{D}_{H_2}, \tilde{D}_{O_2}, \tilde{D}_{OH}, \tilde{D}_{H_2O}, \tilde{D}_{N_2}, \tilde{D}_{CH_4}, \tilde{D}_{CO}, \tilde{D}_{CO_2}$ - химические части внутренней энергии молекул $H_2, O_2, OH, H_2O, N_2, CH_4, CO$ и CO_2 ; M - масса газовой смеси; M_L - масса испаренной жидкости; μ_L - молярная масса жидкости; $\tilde{N}$ - суммарное число молей в смеси; $\tilde{a}$ - стехиометрический коэффициент; v_i - мольная доля i -го газообразного химического компонента; v_i^L - мольная доля i -го жидкого химического компонента; $\tilde{A}_i$ - символ i -го химического компонента; μ_i - молярная масса i -го химического компонента; ρ_C, U^C, U_T^C - объемная плотность, удельная внутренняя энергия и теплоемкость химически инертной твердой фазы; $\rho_*, U^*, \gamma_*, C_p^*, C_v^*$ - плотность, внутренняя энергия, показатель адиабаты и теплоемкости при постоянном давлении и объеме смеси газа с химически инертными твердыми частицами; $\bar{\alpha}$ - массовая доля химически инертной конденсированной фазы в смеси газа с частицами; α_C - массовая доля сажи в двухфазной (газ-сажа) смеси; c_* - скорость звука в смеси газа и химически инертных твердых микрочастиц; x, r - продольная и поперечная координаты; r_0 - радиус трубы; L_1, L - расстояния от переднего ударного фронта до места смыкания погранслоев и плоскости Чепмена-Жуге в волне газопленочной детонации; $C_{r=r_0}^O, C^O$ - массовая доля атомов кислорода в газе (неважно в составе каких химических компонент находящихся) на оси трубы и на произвольном расстоянии от нее в волне газопленочной детонации; $u_{r=0}, u_{r=r_0}$ - скорость газа на оси и стенке трубы; Π, S - периметр и площадь сечения трубы; η - массовая координата; $\tilde{m}$ - скорость массоподачи горючего с единицы поверхности пленки; F - условие совместности параметров в плоскости Чепмена-Жуге волны газопленочной детонации; $\hat{c}$ - одномерный аналог неодномерной по сечению трубы скорости звука в волне газопленочной детонации; $\tilde{\rho}$ - плотность смеси газа и сажи; T_{ad} - адиабатическая температура пламени. Также будут использованы следующие индексы: i - i -й химический компонент; e - химическое равновесие; f - химически замороженный состав; 0 - начальное состояние; “-” - зона периода индукции; * - окончание периода индукции; $\wedge$ - зона основного тепловыделения; rec - предельно рекомбинированное состояние; $diss$ - предельно диссоциированное состояние; $C.-J.$ - точка Чепмена-Жуге; SW - параметры в пике Неймана.

1.2. Модели химического равновесия в газовых, газожидкостных и газопылевых смесях

Перейдем к изложению предложенных нами приведенных моделей химического равновесия в газовых, газожидкостных и газопылевых смесях. Предварительно сделаем краткое описание модели химической кинетики и вытекающей из нее модели химического равновесия

Ю.А. Николаева, представленных в [125], поскольку они будут взяты за основу предлагаемых нами моделей химического равновесия и химической кинетики.

Модель [125] разработана для описания детонационного горения водородо-кислородных (без и при наличии инертных разбавителей (азота и аргона)) газовых смесей. Она двустадийная. Первая стадия – период индукции. Вторая стадия – зона тепловыделения.

Во время периода индукции полагается, что химических реакций нет. Соответственно, молярная масса газа постоянна

$$\mu = const ,$$

а тепловой эффект равен нулю. То есть в рамках модели процесс накопления активных радикалов (например, O , H , OH) и выход реакций обмена на квазиравновесие во время периода индукции не рассматривается.

В зоне тепловыделения молярная масса газа меняется в соответствии с кинетическим уравнением:

$$\frac{d\mu}{dt} = 4K_+ \frac{\rho^2}{\mu} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}}\right)^2 - A\rho \left(\frac{\mu}{\mu_{\min}} - 1\right) \exp(-E/RT) . \quad (1.1)$$

Химическая часть внутренней энергии газовой смеси определяется по формуле:

$$U_{chem}(\mu) = E \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{\min}} \right) \quad (1.2)$$

В качестве начала отсчета U_{ch} выбрано предельно диссоциированное состояние (для H и O химическая часть внутренней энергии полагается равной нулю).

В рамках модели полагается, что водородо-кислородная смесь может содержать не более, чем трехатомные химические компоненты: H_2O , H_2 , O_2 , OH , O , H . “Точные” расчеты параметров детонационных волн Чепмена-Жуге в самом широком диапазоне рассматриваемых водородо-кислородных смесей показывают, что концентрацией других компонент действительно можно пренебречь (см., например, [117-119]).

Первый член в (1.1) соответствует реакциям рекомбинации, увеличивающим молярную массу газа. Второй член соответствует реакциям диссоциации, уменьшающим молярную массу. Реакции обмена молярную массу не меняют и, соответственно, в (1.1) не присутствуют. Принято во внимание, что реакции рекомбинации заканчиваются, когда смесь достигает предельно рекомбинированного состояния, при котором молярная масса смеси достигает максимально возможной величины ($\mu = \mu_{\max}$), а в смеси могут присутствовать только молекулы

H_2O , O_2 и H_2 . Модель учитывает, что уменьшение молярной массы газа прекращается, когда смесь достигает *предельно диссоциированного состояния*, когда смесь может состоять только из атомов H и O . При этом $\mu = \mu_{min}$. Молярная масса газа в процессе химической реакции может меняться в диапазоне, ограниченном μ_{min} и μ_{max} .

Тепловой эффект элементарных реакций рекомбинации в модели полагается одинаковым и равным E . Действительно, энергии диссоциации молекул H_2 , O_2 и OH на атомы и молекулы H_2O на OH и H близки: 103 ккал/моль, 118 ккал/моль, 101 ккал/моль и 118 ккал/моль [198].

В модели принято во внимание, что энергии активации реакций рекомбинации в водородо-воздушных смесях близки к нулю. Поэтому первый член в (1.1) не содержит экспоненты. Учтено также, что скорости рекомбинации слабо отличаются друг от друга [141-145] (соответствующая константа скорости обозначена K_+ и полагается равной $0.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^6 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ для всех рассматриваемых смесей.

Энергия активации во втором слагаемом (1.1) равна E , поскольку разница между энергиями активации реакций диссоциации и обратных к ним реакций рекомбинации равна тепловому эффекту [141]

Рассматриваемая модель может быть использована и для описания химического равновесия. В этом случае необходимо в (1.1) положить $\frac{d\mu}{dt} = 0$. В результате получается уравнение химического равновесия, описывающее явную зависимость (квадратное уравнение) молярной массы смеси от плотности и температуры:

$$\mu = \mu(\rho, T):$$

$$\frac{\rho}{\mu} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{max}}\right)^2 e^{E/RT} / \left(\frac{\mu}{\mu_{min}} - 1\right) = \frac{A}{4K_+}. \quad (1.3)$$

Для вычисления константы A достаточно вычислить молярную массу газа по детальным уравнениям химического равновесия при каком-либо значении давления и каком-либо значении температуры. Затем использованные величины давления и температуры и вычисленную величину молярной массы необходимо подставить в уравнение химического равновесия (1.3) и найти константу A . Например, для подобного расчета можно использовать величины плотности, температуры и молярной массы в плоскости Чепмена-Жуге детонационной волны, рассчитанной с использованием детальны уравнений химического равновесия.

Верхняя граница (по температуре) области применимости рассматриваемой модели определяется началом значительной ионизации атомов H и O и лежит в области очень высоких

температур (порядка $(10 \div 20) \cdot 10^3$ К [199]), как правило, не реализующихся при горении и детонации рассматриваемых смесей (см., например, [117-119]).

Известно, что при температурах порядка $(5 \div 6) \cdot 10^3$ К и давлениях в десятки атмосфер (такие давления характерны для детонационных волн) рассматриваемые смеси в состоянии химического равновесия практически полностью диссоциированы ($\mu = \mu_{min}$), и дальнейшее повышение температуры (вплоть до верхней границы применимости рассматриваемой модели) химический состав смеси не меняет (см. уравнение (1.3) и, например, [117-119]).

Нижний (по температуре) предел применимости уравнения (1.1) соответствует выравниванию скоростей реакций обмена и рекомбинации и составляет при атмосферном давлении порядка 1200 К [125]. Отметим, что при таких температурах рассматриваемая химически равновесная смесь практически полностью рекомбинирована ($\mu = \mu_{max}$), и дальнейшее понижение температуры химический состав смеси не меняет (см. уравнение (1.3) и, например, [117-119]). Соответственно, уравнение химического равновесия (1.3) можно применять и при более низких температурах. Например, вплоть до комнатных и ниже. Формально (если не брать в расчет неидеальность газа), вплоть до нулевых температур (такие температуры, впрочем, для взрывных (связанных с выделением тепла) и детонационных процессов в рассматриваемых смесях практически не реализуются).

Рассматриваемая модель обладала рядом существенных достоинств по сравнению с существовавшей на момент ее разработки практикой приближенного моделирования химического равновесия и кинетики химических реакций при численных расчетах параметров и структуры детонационных волн. Модель физически обоснована и соответствует принципу Ле Шателье. Например, из (1.2), (1.1) ((1.3) в случае химического равновесия)) следует, что увеличение (уменьшение) температуры ведет к дополнительной диссоциации (рекомбинации), уменьшению (увеличению) молярной массы газа и уменьшению (увеличению) теплового эффекта химической реакции. Модель проста. Молярная масса газа рассчитывается лишь по одному обыкновенному дифференциальному уравнению (или одному алгебраическому уравнению для газа в состоянии химического равновесия). Химическая часть внутренней энергии (и тепловой эффект) при этом вычисляется по одной явной алгебраической формуле в зависимости от молярной массы газа.

Несмотря на свои очевидные достоинства, рассматриваемая модель нуждалась в дальнейшем развитии.

Во-первых, модель неприменима напрямую для описания химических превращений и химического равновесия при детонационном горении углеводородных смесей, которые содержат существенно больше химических компонент, чем водородо-кислородные смеси. Кроме того, в отличие от водородо-кислородных смесей, энергии диссоциации далеко не всех

компонент в углеводородных смесях близки друг другу. Например, энергия диссоциации молекулы CO на атомы, равная 255790 кал/моль [198], существенно превышает энергии диссоциации химических компонент водородо-кислородных смесей (см. выше).

Во-вторых, рассматриваемой модели недоставало простых (но физически обоснованных и точных) формул для расчета термодинамической части внутренней энергии, показателя адиабаты, теплоемкости при постоянном давлении и объеме, и адиабатической зависимости температуры и давления в смеси от плотности. Без этих формул использование рассматриваемой модели для описания химической реакции и химического равновесия крайне затруднительно.

1.2.1. Модели химического равновесия в водородо- и углеводородо-кислородных газовых смесях

Излагаемая ниже приведенная модель химического равновесия в водородо- и углеводородо-кислородных газовых смесях с инертными разбавителями, состоящих из атомов C , H , O , N , Ar , предложена в наших работах [1, 2, 5, 7] (ее описание частично приведено и в наших работах [31, 75]). За основу предлагаемой модели взята модель химического равновесия в водородо-кислородных смесях Ю.А. Николаева [125] (см. также краткое описание этой модели, приведенное выше) для смесей, состоящих из атомов H , O , N , Ar .

Модель Ю.А. Николаева была нами (i) расширена на углеводородо-кислородные смеси и дополнена (ii) формулами для расчета термодинамической части внутренней энергии газа, (iii) формулами для вычисления термодинамических параметров смеси (теплоемкости, показателя адиабаты) и (iv) уравнением для расчета адиабатической кривой.

Приступим к изложению алгоритма расширения модели Ю.А. Николаева [125] на углеводородо-кислородные смеси. Известно, что при температурах и давлениях, характерных для газовой детонации углеводородо-кислородных смесей, молекулы CO и N_2 практически не диссоциируют на атомы (см., например, [117-119, 200]), если суммарное число атомов кислорода превышает суммарное число атомов углерода. Это связано с тем, что энергии диссоциации молекул CO и N_2 на атомы (256 ккал/моль и 225 ккал/моль) существенно превышают энергии диссоциации молекул H_2 , O_2 и OH на атомы и молекулы H_2O на OH и H (103 ккал/моль, 118 ккал/моль, 101 ккал/моль и 118 ккал/моль) [198].

Поэтому в рамках предлагаемой нами модели химического равновесия полагается, что молекулы CO и N_2 не диссоциируют на атомы. То есть рассматриваемые химически равновесные газовые смеси могут состоять только из следующих компонент: CO , N_2 , O_2 , H_2 , H_2O , OH , O и H . При стремлении температуры к "бесконечности" компоненты O_2 , H_2 , H_2O , OH диссоциируют на атомы. Соответственно, газовая смесь может состоять только из CO , N_2 , O и

Н. Такое состояние смеси назовем *предельно диссоциированным состоянием*. Введем также понятие *атомарного состояния смеси* (оно нам пригодится в дальнейшем), в котором смесь может состоять только из атомов C , H , O и N . Для водородо-кислородных смесей предельно диссоциированное и атомарное состояния равны.

Пусть масса газовой смеси равна M , а ее химические компоненты состоят из атомов вида C , H , O , N и Ar , причем суммарное число молей этих атомов (не важно, в состав каких химических компонент входящих) равно $\tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3, \tilde{n}_4, \tilde{n}_5$ соответственно. Определим молярные массы рассматриваемого газа в атомарном, предельно рекомбинированном и предельно диссоциированном состояниях.

Рассмотрим газовую смесь, в которой число атомов кислорода больше или равно числу атомов углерода:

$$\tilde{n}_3 \geq \tilde{n}_1. \quad (1.4)$$

Полагаем, что в предельно диссоциированном состоянии химический состав рассматриваемой смеси состоит из молекул CO , N_2 и атомов H , O и Ar , т.е. молекулы CO и N_2 не распадаются на атомы. В атомарном состоянии все молекулы диссоциируют, т.е. смесь состоит только из атомов. В предельно рекомбинированном состоянии смесь может состоять из молекул H_2O , H_2 , O_2 , CO_2 , CO , N_2 и атомов Ar .

Химический состав газа и его молярная масса в предельно диссоциированном и атомарном состояниях имеют вид:

$$\tilde{n}_1 CO + \tilde{n}_2 H + (\tilde{n}_3 - \tilde{n}_1) O + \frac{\tilde{n}_4}{2} N_2 + \tilde{n}_5 Ar, \quad (1.5)$$

$$\mu_{\min} = \frac{M}{\tilde{n}_2 + \tilde{n}_3 + \tilde{n}_4 / 2 + \tilde{n}_5} \quad (1.6)$$

и

$$\tilde{n}_1 C + \tilde{n}_2 H + \tilde{n}_3 O + \tilde{n}_4 N + \tilde{n}_5 Ar, \quad (1.7)$$

$$\mu_a = \frac{M}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2 + \tilde{n}_3 + \tilde{n}_4 + \tilde{n}_5} \quad (1.8)$$

соответственно.

Если

$$\tilde{n}_1 \leq \tilde{n}_3 < 2\tilde{n}_1, \quad (1.9)$$

то молярный состав газа в предельно рекомбинированном состоянии выглядит следующим образом:

$$(\tilde{n}_3 - \tilde{n}_1)CO_2 + (2\tilde{n}_1 - \tilde{n}_3)CO + \frac{\tilde{n}_2}{2}H_2 + \frac{\tilde{n}_4}{2}N_2 + \tilde{n}_5Ar. \quad (1.10)$$

Если

$$2\tilde{n}_1 \leq \tilde{n}_3 < 2\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2 / 2, \quad (1.11)$$

то молярный состав газа в предельно рекомбинированном состоянии имеет вид:

$$\tilde{n}_1CO_2 + (\tilde{n}_3 - 2\tilde{n}_1)H_2O + (2\tilde{n}_1 + \frac{\tilde{n}_2}{2} - \tilde{n}_3)H_2 + \frac{\tilde{n}_4}{2}N_2 + \tilde{n}_5Ar. \quad (1.12)$$

В обоих случаях, что соответствует условию

$$\tilde{n}_1 \leq \tilde{n}_3 < 2\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2 / 2, \quad (1.13)$$

молярная масса в предельно рекомбинированном состоянии равна:

$$\mu_{\max} = \frac{M}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2 / 2 + \tilde{n}_4 / 2 + \tilde{n}_5}. \quad (1.14)$$

Если

$$\tilde{n}_3 \geq 2\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2 / 2, \quad (1.15)$$

то состав газа и его молярная масса в предельно рекомбинированном состоянии определяются следующим образом:

$$\tilde{n}_1CO_2 + \frac{\tilde{n}_2}{2}H_2O + (\frac{\tilde{n}_3}{2} - \tilde{n}_1 - \frac{\tilde{n}_2}{4})O_2 + \frac{\tilde{n}_4}{2}N_2 + \tilde{n}_5Ar \quad (1.16)$$

и

$$\mu_{\max} = \frac{M}{\tilde{n}_2 / 4 + \tilde{n}_3 / 2 + \tilde{n}_4 / 2 + \tilde{n}_5} \quad (1.17)$$

соответственно.

Наконец, рассмотрим газовую смесь, в которой число атомов кислорода меньше числа атомов углерода:

$$\tilde{n}_1 > \tilde{n}_3. \quad (1.18)$$

Примем, далее, что атомы углерода, которым не хватает атомов кислорода для образования CO , переходят в твердое состояние (сажу). Число таких атомов и их масса в рассматриваемой смеси равны $(\tilde{n}_1 - \tilde{n}_3)$ и $\mu_c(\tilde{n}_1 - \tilde{n}_3)$ соответственно.

Химический состав газовой фазы и ее молярная масса в предельно диссоциированном и атомарном состояниях имеют вид:

$$\tilde{n}_3 CO + \tilde{n}_2 H + \frac{\tilde{n}_4}{2} N_2 + \tilde{n}_5 Ar, \quad (1.19)$$

$$\mu_{\min} = \frac{M}{\tilde{n}_2 + \tilde{n}_3 + \tilde{n}_4 / 2 + \tilde{n}_5} \quad (1.20)$$

и

$$\tilde{n}_3 C + \tilde{n}_2 H + \tilde{n}_3 O + \tilde{n}_4 N + \tilde{n}_5 Ar, \quad (1.21)$$

$$\mu_a = \frac{M}{\tilde{n}_2 + 2\tilde{n}_3 + \tilde{n}_4 + \tilde{n}_5}, \quad (1.22)$$

соответственно. В предельно рекомбинированном состоянии химический состав газовой фазы и ее молярная масса равны:

$$\tilde{n}_3 CO + \frac{\tilde{n}_2}{2} H_2 + \frac{\tilde{n}_4}{2} N_2 + \tilde{n}_5 Ar, \quad \mu_{\max} = \frac{M}{\tilde{n}_2 / 2 + \tilde{n}_3 + \tilde{n}_4 / 2 + \tilde{n}_5} \quad (1.23)$$

Массовая доля сажи α_c в двухфазной (газ-сажа) смеси равна:

$$\alpha_c = \frac{(\tilde{n}_1 - \tilde{n}_3)\mu_c}{M}. \quad (1.24)$$

В данном пункте настоящей Главы будем описывать модель химического равновесия только газообразной смеси, компоненты которой состоят из атомов C , H , O , N , Ar . Для этого нам потребуются формулы (1.4)-(1.17). Модель химического равновесия в смеси газа и сажи будет рассмотрена в отдельном пункте данной Главы Диссертации. И для нее потребуются формулы (1.18)-(1.24).

Как и в модели [125], молярную массу газа будем вычислять по уравнению химического равновесия (1.3).

Как отмечено во Введении к данной Главе, в модели [125] выражение для термодинамической части внутренней энергии отсутствовало, и, соответственно, отсутствовала формула для вычисления полной внутренней энергии, равной сумме ее термодинамической и химической частей). То есть модель [125] была незамкнутой. В нашей работе [1] для вычисления термодинамической части внутренней энергии предложено использовать формулу, аналогичную соответствующей формуле для инертного газа с постоянным показателем адиабаты (но при этом молярная масса газа полагалась переменной):

$$U_{therm}(T, \mu) = \frac{1}{\gamma - 1} \cdot \frac{RT}{\mu}. \quad (1.25)$$

Данная формула проста и удобна для вычислений. Но ее существенным недостатком является низкая точность в широком диапазоне температур и произвол в выборе показателя адиабаты.

В нашей работе [2] формула (1.25) заменена на более точную на основе анализа зависимости среднего числа степеней свободы молекул от состава и температуры. При выводе уточненной формулы принято во внимание следующее. Известно, что число степеней свободы i одно-, двух- и трехатомных молекул равно 3, 6 ± 1 и 9 ± 3 соответственно, приближаясь к верхнему пределу с ростом температуры. Видно, что средние значения i пропорциональны числу атомов в молекуле. Учитывая, что среднее число атомов в молекулах равно μ/μ_a , предложена следующая формула для вычисления U_{therm} :

$$U_{therm}(T, \mu) = [3 + (3 + 6e^{-\frac{\theta}{T}})(\frac{\mu}{\mu_a} - 1) \cdot \frac{1}{2}] \frac{RT}{2\mu}. \quad (1.26)$$

Точность этой формулы порядка одной степени свободы ($RT/2\mu$). Стоящая в этой формуле величина θ - средняя температура возбуждения колебательных степеней свободы молекул. Она является аналогом характеристических температур возбуждения колебательных степеней свободы молекул [199, 201, 202].

Напомним, что за начало отсчета химической части внутренней энергии в модели [125] выбрано предельно диссоциированное (или, что для водородо-кислородных смесей одно и то же, атомарное состояние). За начало отсчета в предлагаемой модели химического равновесия принимается предельно диссоциированное состояние, которое отличается от атомарного, и в котором потенциальная химическая энергия атомов H, O, Ar и молекул CO и N_2 равна нулю. Вид формулы (1.2) для вычисления химической части внутренней энергии при этом остается неизменным.

Полная внутренняя энергия газовой смеси есть сумма ее термодинамической и химической частей:

$$U(T, \mu) = U_{therm}(T, \mu) + U_{chem}(\mu), \quad (1.27)$$

где термодинамическая часть внутренней энергии вычисляется по (1.25) или (1.26), а химическая – по (1.2).

Для того, чтобы вычислить величину E , необходимо провести химическое превращение рассматриваемой газовой смеси из предельно диссоциированного в предельно рекомбинированное состояние:

$$\sum_i \tilde{a}_i^d A_i \rightarrow \sum_i \tilde{a}_i^r A_i.$$

В рамках предлагаемой модели предельно диссоциированное состояние может, в принципе, содержать атомы O , H , Ar и молекулы CO и N_2 (см. (1.5)), а предельно рекомбинированное – молекулы O_2 , H_2 , H_2O , Ar , CO_2 , CO и N_2 (см. (1.10), (1.12), (1.16)). Приравнивая разницу между химическими частями внутренней энергии в предельно рекомбинированном и предельно диссоциированном состояниях, рассчитанную по (1.2) и через энергии диссоциации молекул D_i , получим:

$$E = \frac{\sum_i \tilde{a}_i^r D_i}{\sum_i \tilde{a}_i^d - \sum_i \tilde{a}_i^r}. \quad (1.28)$$

Конкретные значения D_i можно взять из [198].

Итак, в наших работах [1, 2] модель химического равновесия Ю.А. Николаева [125] была замкнута (предложены выражения для термодинамической части внутренней энергии ((1.25) или (1.26))) и расширена на углеводородо-кислородные смеси путем введения атомарного состава газа. В результате, для описания химического равновесия в водородо- и углеводородо-кислородных газовых смесях предложено использовать выражения для расчета молярной массы газа (1.3), химической (1.2) и термодинамической ((1.25) или (1.26)) частей его внутренней энергии, полной внутренней энергии газовой смеси (1.27), приведенные выше алгоритмы вычисления констант A , K_+ , θ , формулы (1.4)-(1.17) для расчета μ_{min} , μ_{max} , μ_a и формулу (1.28) для расчета E . Дополнительно, в наших работах [1, 2, 5] предложены явные алгебраические формулы для расчета термодинамических параметров химически равновесной газовой смеси, например, скорости звука и теплоемкости, по известным значениям давления (плотности) и температуры (см. следующий пункт данной Главы).

Таким образом, в [1, 2, 5] предложена простая модель химического равновесия, соответствующая (как и [125]) принципу Ле Шателье, и применимая для расчета взрывных и детонационно-волновых процессов в водородо- и углеводородо-кислородных газовых смесях.

Для удобства изложения обозначим эту модель аббревиатурой НФ. В течении длительного времени (до появления работы [126], см. ниже), модель НФ использовалась как в наших работах (в том числе для моделирования газокапельной и газопленочной детонации (см. ниже)), так и в работах других авторов для решения широкого круга научных и прикладных задач (см. Введение к настоящей Главе). При использовании формулы (1.26) модель НФ позволяла вычислять молярную массу и внутреннюю энергию газа с эквивалентной ошибкой по температуре не более 3% (см. соответствующие расчеты в [2, 5] и следующий пункт настоящей Диссертации). При использовании формулы (1.25) и подборе показателя адиабаты из условия равенства термодинамических частей внутренней энергии, рассчитанных по (1.26) и с использованием точных уравнений химического равновесия при какой-то "реперной" температуре, модель НФ также позволяет с высокой точностью рассчитывать молярную массу и внутреннюю энергию газа, но в ограниченном диапазоне изменения температуры относительно "реперного" значения (см. следующий пункт настоящей Диссертации).

В работе Ю.А. Николаева и Д.В. Зака [126] предложена несколько иная, чем (1.26), формула для расчета термодинамической части внутренней энергии газовой смеси, а кинетическое уравнение (и, соответственно, уравнение химического равновесия, предложенное в [125] и используемое в нашей модели НФ, формула (1.3)), подправлено с тем расчетом, чтобы оно соответствовало второму началу термодинамики. При этом формула (1.2) для расчета химической части внутренней энергии остается без изменений. Кинетическое уравнение, уравнение химического равновесия и формула для расчета внутренней энергии газовой смеси, согласно [126], имеют вид:

$$\frac{d\mu}{dt} = 4K_+ \frac{\rho^2}{\mu} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}}\right)^2 - AT^{3/4} (1 - \exp(-\theta/T))^{3/2} \rho \left(\frac{\mu}{\mu_{\min}} - 1\right) \exp(-E/RT), \quad (1.29)$$

$$\frac{\rho}{\mu} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}}\right)^2 \exp(E/RT) / \left(\frac{\mu}{\mu_{\min}} - 1\right) = \frac{AT^{3/4}}{4K_+} (1 - \exp(-\theta/T))^{3/2}, \quad (1.30)$$

$$U(T, \mu) = U_{\text{therm}}(T, \mu) + U_{\text{chem}}(\mu) = \\ = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} \right] \frac{RT}{\mu} + E \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{\min}} \right). \quad (1.31)$$

Для удобства изложения, обозначим рассматриваемую модель [126] аббревиатурой НЗ. Результаты расчета внутренней энергии, молярной массы и показателя адиабаты по моделям НФ и НЗ практически не отличаются между собой и хорошо соответствуют расчету с учетом детальных уравнений химического равновесия (см. расчет, приведенный в [126]). Естественно, использование модели НЗ предпочтительнее, поскольку физически она более обоснована.

Для удобства изложения, обозначим аббревиатурой НЗ+ модель НЗ, дополненную формулами для расчета показателя адиабаты, скорости звука и теплоемкости смеси, алгоритмом вычисления констант, предложенным в модели НФ, и дифференциальным уравнением для расчета изоэнтропии из нашей работы [7]. Модель НЗ+ обладает теми же достоинствами, что и модель НЗ. Примеры использования модели НЗ+ для решения научных и прикладных задач, как в наших работах, так и в работах других авторов, приведенные во Введении к данной Главе, свидетельствуют о ее востребованности и высокой точности.

1.2.2. Термодинамика химически равновесного газа

Рассмотрим модель химического равновесия с явными зависимостями молярной массы газа от T и ρ :

$$\mu = \mu(T, \rho), \quad (1.32)$$

а его удельной внутренней энергии от T и μ :

$$U = U(T, \mu). \quad (1.33)$$

Тогда из первого начала термодинамики получим формулу для расчета теплоемкости газовой смеси при постоянном объеме в состоянии химического равновесия:

$$C_V^e(\rho, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\rho = U_T + U_\mu \mu_T \quad (1.34)$$

Учитывая уравнение состояния идеального газа

$$\frac{P}{\rho} = \frac{RT}{\mu}, \quad (1.35)$$

из (1.32), (1.33) и первого начала термодинамики получим формулу для расчета теплоемкости химически равновесной газовой смеси при постоянном давлении:

$$\begin{aligned} C_P^e(\rho, T) &= \left(\frac{\partial(U + \frac{RT}{\mu})}{\partial T} \right)_P = C_V^e + \frac{R}{\mu} + \frac{\rho}{T} U_\mu \mu_T \frac{\frac{T}{\mu} \mu_T - 1}{1 - \frac{\rho}{\mu} \mu_\rho} + \frac{\rho}{\mu} \cdot \frac{\frac{\rho}{\mu} \mu_\rho - \frac{T}{\mu} \mu_T}{1 - \frac{\rho}{\mu} \mu_\rho} = \\ &= C_V^e + \frac{\rho}{T} \cdot \frac{\frac{T}{\mu} \mu_T - 1}{1 - \frac{\rho}{\mu} \mu_\rho} (U_\mu \mu_\rho - \frac{P}{\rho^2}). \end{aligned} \quad (1.36)$$

Воспользовавшись (1.35), можно переписать полученные формулы для C_V^e и C_P^e и в переменных P и T .

Выведем формулы для расчета адиабаты химически равновесного газа, т.е. газа, находящегося в состоянии химического равновесия, которое непрерывно сдвигается по мере изменения давления (плотности) и температуры. Отметим, что в данном случае адиабата является изоэнтропой, поскольку мы рассматриваем химически равновесную смесь, т.е. речь идет об обратимом адиабатическом процессе при постоянной энтропии. Для этого запишем первое начало термодинамики с учетом условия адиабатичности:

$$dU + Pd\left(\frac{1}{\rho}\right) = 0. \quad (1.37)$$

С учетом (1.32), (1.33) и (1.35), из (1.37) получим уравнение адиабаты (изоэнтропы):

$$\left(\frac{dT}{d\rho}\right)_S = \varphi(T, \rho) = -\frac{U_\mu \mu_\rho - RT/(\rho\mu)}{U_T + U_\mu \mu_T}. \quad (1.38)$$

Из (1.32), (1.33), (1.35), и (1.37) можно получить уравнение адиабаты (изоэнтропы) и в виде:

$$\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_S = \xi(P, \rho) = \frac{P}{\rho}\left(1 - \frac{\rho}{\mu}\mu_\rho\right) + \frac{P}{T}\left(1 - \frac{T}{\mu}\mu_T\right)\frac{dT}{d\rho},$$

если производную $(dT/d\rho)_S$ в (1.38) переписать в переменных P и T .

Из (1.32), (1.33), (1.35), и (1.38) легко находится и выражение для расчета показателя равновесной адиабаты (изоэнтропы) γ_e :

$$\gamma_e = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln \rho}\right)_S = 1 + \frac{\rho}{T} \left(1 - \frac{T}{\mu}\mu_T\right) \frac{dT}{d\rho} - \frac{\rho}{\mu}\mu_\rho = 1 + \frac{R}{\mu} \cdot \frac{1 - \frac{T}{\mu}\mu_T - \frac{\rho}{R}\mu_\rho U_T - \frac{\rho\mu}{RT}U_T\mu_\rho}{U_T + U_\mu\mu_T}. \quad (1.39)$$

С помощью (1.39) можно вычислить и химически равновесную скорость звука в газовой смеси:

$$c_e^2 = \gamma_e \frac{P}{\rho}.$$

Из (1.34), (1.36) и (1.39) видно, что для химически равновесного газа

$$\frac{C_P^e}{C_V^e} \neq \gamma_e \text{ и } C_P^e - C_V^e \neq \frac{R}{\mu}.$$

Только в том случае, когда состав газовой смеси химически заморожен и, соответственно,

$$\mu_T = 0, \mu_\rho = 0, U_\mu = 0,$$

величины C_p^e, C_v^e, γ^e переходят в C_p^f, C_v^f, γ^f , и выполняются равенства:

$$\frac{C_p^f}{C_v^f} = \gamma_f, \quad C_p^f - C_v^f = \frac{R}{\mu}.$$

Для того, чтобы воспользоваться формулами (1.34), (1.36), (1.38), (1.39) необходимо иметь конкретные зависимости (1.32), (1.33). Для модели НФ соответствующие явные алгебраические формулы для расчета C_p^e, C_v^e, γ^e приведены в [1] и [5] (для термодинамической части внутренней энергии (1.25) и (1.26) соответственно). Для модели НЗ+ формула (1.32) с учетом (1.30) имеет вид:

$$\mu = \frac{B \mu_{\min} - 2\mu_{\max} + \left((B \mu_{\min} - 2\mu_{\max})^2 + 4(B-1)\mu_{\max}^2 \right)^{1/2}}{2(B-1)}, \quad (1.40)$$

где

$$B = \frac{AT^{3/4}}{4K_+} \left(1 - e^{-\Theta/T} \right)^{3/2} \cdot e^{-E/(RT)} \frac{\mu_{\max}^2}{\mu_{\min} \rho}.$$

Дифференцируя (1.30) и (1.31), получим:

$$\mu_\rho = \frac{\mu}{\rho} \Lambda, \quad \mu_T = -\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{T} \mu \Lambda + \frac{3}{2} \cdot \frac{e^{-\Theta/T}}{1 - e^{-\Theta/T}} \cdot \frac{\Theta}{T^2} \mu \Lambda - \frac{E}{RT^2} \mu \Lambda, \quad (1.41)$$

$$U_T = G + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \frac{RT}{\mu} \cdot \frac{\Theta}{T^2} \cdot \frac{1}{e^{\Theta/T} - 1} \left\{ -1 + \frac{\Theta}{T} \cdot \frac{e^{\Theta/T}}{e^{\Theta/T} - 1} \right\}, \quad (1.42)$$

$$U_\mu = \left\{ \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{\mu_a} + \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\mu_a} \cdot \frac{\Theta}{T} \cdot \frac{1}{e^{\Theta/T} - 1} \right\} \frac{RT}{\mu} - G \frac{T}{\mu} - \frac{E}{\mu^2}, \quad (1.43)$$

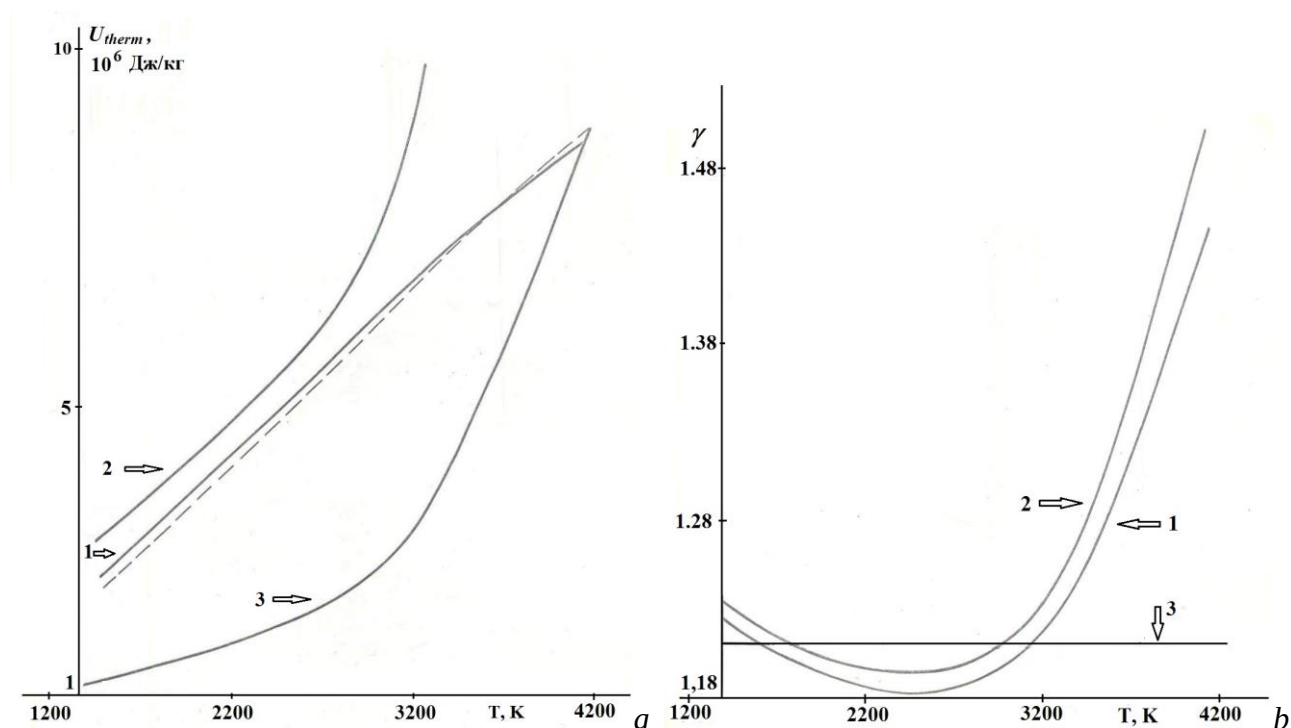
$$\Lambda = \frac{(\mu_{\max} - \mu)(\mu - \mu_{\min})}{2\mu_{\max} \mu - \mu_{\min} (\mu + \mu_{\max})}, \quad G = \left\{ \frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \cdot \frac{\Theta}{T} \cdot \frac{1}{e^{\Theta/T} - 1} \right\} \cdot \frac{R}{\mu}. \quad (1.44)$$

На рисунке 1.1 представлены зависимости термодинамических параметров газовой смеси, находящейся в состоянии химического равновесия, от температуры, рассчитанные по модели НФ и точным уравнениям химического равновесия [117].

Рисунок 1.1a служит иллюстрацией того, что приближенная формула (1.25) для каждой фиксированной величины γ дает удовлетворительное соответствие с точными расчетами лишь в достаточно узком диапазоне температур. Погрешность вычисления U_{therm} по (1.26) при $\theta=2500$ К в широком диапазоне температур (от 1400 до 4000 К) не превышает 2% от максимальной величины, что эквивалентно ошибке по температуре менее 100 К.

Рисунок 1.1b служит еще одним подтверждением высокой точности модели НФ, в рамках которой выполнен расчет показателя “замороженной” адиабаты химически равновесной смеси. Термодинамическая часть внутренней энергии вычислялась по (1.26). Отметим, что используемые в (1.25) значения “замороженной” адиабаты на этом графике будут выглядеть параллельными оси абсцисс прямыми. Для примера приведено значение $\gamma = 1.21$.

Из рисунка 1.1c видно, что величина γ_e для рассматриваемой смеси существенно непостоянна, а $\frac{C_p^e}{C_v^e} \neq \gamma_e$. Это служит еще одной иллюстрацией проблематичности широко используемых (см., например, [120-124]) предположений о постоянстве молярной массы, теплоемкостей и показателя адиабаты для расчета состояния химического равновесия. Отметим, что погрешность приближенного расчета γ_e в основном определяется выбором величины γ , и при использовании точной зависимости γ от температуры для рассмотренной смеси не превышает по абсолютной величине 0.025.



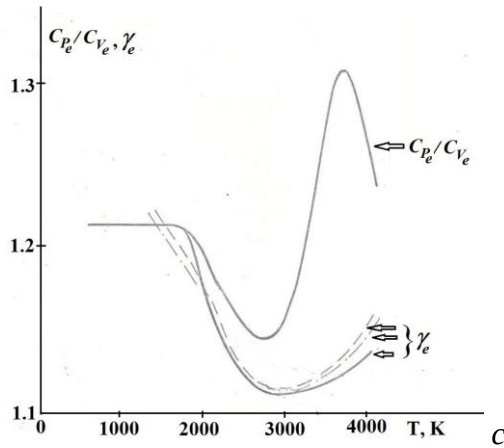


Рисунок 1.1. Зависимости термодинамических параметров газовой смеси, находящихся в состоянии химического равновесия, от температуры (расчет по модели НФ и точным уравнениям химического равновесия [117]). Смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, $P = 1$ атм.

a: термодинамическая часть внутренней энергии смеси. 1 – расчет по (1.3), (1.26) при $\theta = 2500$ К; 2, 3 – расчет по (1.3), (1.25) при $\gamma = 1.21$ и $\gamma = 1.57$ соответственно; пунктирная кривая – точный расчет [117].

b: “замороженный” по химическому составу показатель адиабаты. 1 – значение, полученное с учетом (1.3) и (1.26) при $\theta = 2500$ К; 2 – точный расчет [117]; $\gamma = 1.21$.

c: отношение химически равновесных теплоемкостей C_p/C_v и химически равновесный показатель адиабаты γ_e . Сплошные кривые – расчет C_p/C_v и γ_e по модели НФ (соответствующие конкретные формулы приведены в [1], U_{therm} вычисляется по (1.25) при $\gamma = 1.21$); пунктирная кривая – точный расчет [117]; штрих-пунктирная кривая – расчет γ_e по соответствующей формуле, приведенной в [1] с использованием точной зависимости показателя замороженной адиабаты от температуры [117].

Приведем два примера использования моделей химического равновесия для газов H_3^+ и НФ.

В наших работах [28, 34, 35, 39, 79, 91] сделан расчет конвекции Релея-Бинара в химически равновесном газе. Рассматривались водородо-кислородные смеси при атмосферном давлении в диапазоне температур от комнатных значений, при которых газ является полностью рекомбинированным, до порядка 5000К, при которых он полностью диссоциирован. Термодинамические параметры смеси описывались по модели H_3^+ . Это позволило автору настоящей Диссертации легко и наглядно показать, что зависимость коэффициента термического расширения рассматриваемой газовой смеси от температуры немонотонна и

имеет резкий максимум, связанный с процессами рекомбинации и диссоциации. При увеличении температуры от комнатных значений коэффициент убывает, затем убывание сменяется ростом, который после достижения коэффициентом локального максимума сменяется монотонным убыванием. В этой связи напомним, что термический коэффициент расширения химически инертного газа при увеличении температуры монотонно убывает. Рассматриваемая немонотонность термического коэффициента расширения является причиной интенсификации конвективных режимов и существенного изменения количественных характеристик конвекции (расчеты конвективных режимов выполнены И.Б. Палымским).

Модель химического равновесия НФ использована в [8, 38, 50, 80, 83] в рамках модели Тунгусского взрыва 1908 года как детонации облака топливно-воздушной смеси, инициированной метеоритом. Оценивалась масса газогидратного метана, выброшенного в атмосферу путем сравнения энергии газового взрыва с представленными в литературе данными по энергии Тунгусского взрыва, рассчитанной по вывалу леса и другим последствиям взрыва.

Расчеты изоэнтропы по (1.31), (1.38)-(1.40) с учетом (1.41)-(1.44) проведены для водородокислородной ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) и углеводородокислородной ($\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$) смесей. Численные значения использованных констант (см. [1, 2, 125, 126]) следующие: $\theta = 4000 \text{ K}$, $K_+ = 6 \cdot 10^8 \text{ м}^6 / (\text{кмоль}^2 \cdot \text{с})$; для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$: $E = 459,2 \text{ кДж/моль}$, $\mu_{\min} = \mu_a = 6,005 \text{ кг/кмоль}$, $\mu_{\max} = 18,02 \text{ кг/кмоль}$, $A = 5,091 \cdot 10^{10} \text{ м}^3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с} \cdot \text{K}^{3/4})$. Сравнение полученных результатов с соответствующими точными расчетами [117, 119] показывает высокую (с ошибкой порядка 1 %) точность предложенного метода расчета изоэнтропы.

Результаты расчетов изоэнтропы для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ представлены на рисунке 1.2 ($\rho^* = 0,9 \text{ кг/м}^3$). Кривые, относящиеся к одному и тому же расчету, снабжены одинаковыми порядковыми номерами. Видно, что в рассматриваемом диапазоне изменения параметров использование модели $P / \rho^\gamma = \text{const}$, $\gamma = \text{const}$ для расчета изоэнтроп стехиометрической водородокислородной смеси возможно в следующих случаях:

- 1) при расширении газа с достаточно низкой ($\leq 600 \text{ K}$) температурой (изменение γ_e при этом не превышает 0,02);
- 2) при расширении газа с начальной температурой $\approx 2500 \text{ K}$ и плотностью ρ^* (γ_e при этом меняется не более, чем на 0,02 (кривая 5 на рисунке 1.2a,в);
- 3) при достаточно умеренных (до двух раз) изменениях плотности газа (изменение γ_e при этом не превышает 0,02). Указанным условиям, как правило, удовлетворяют изоэнтропические волны сжатия и разрежения в высокоскоростных высокотемпературных газовых потоках за фронтом волны газовой детонации в трубах и в стволах установок по детонационно-газовому нанесению покрытий.

Отметим, что область применимости предположения $\mu = \text{const}$ для описания изоэнтропы рассматриваемой смеси не включает условие 2 и несколько уже, чем в условиях 1 и 3 (см. рисунок 1.26).

В остальных случаях, отличных от перечисленных, использование модели $P/\rho^\gamma = \text{const}$, $\gamma = \text{const}$ для описания химически равновесной изоэнтропы этого газа в рассматриваемом диапазоне параметров может приводить к существенным ошибкам. Это относится, в частности, к моделированию пузырьковой детонации и расчету разлета продуктов детонации (явлений, в которых диапазон изменения плотности составляет несколько порядков, а температуры – несколько тысяч градусов). Как показывают расчеты по (1.31), (1.38)-(1.40) с учетом (1.41)-(1.44), аналогичные замечания о моделировании пузырьковой детонации и разлета продуктов детонации справедливы для широкого диапазона водородо- и углеводородокислородных смесей.

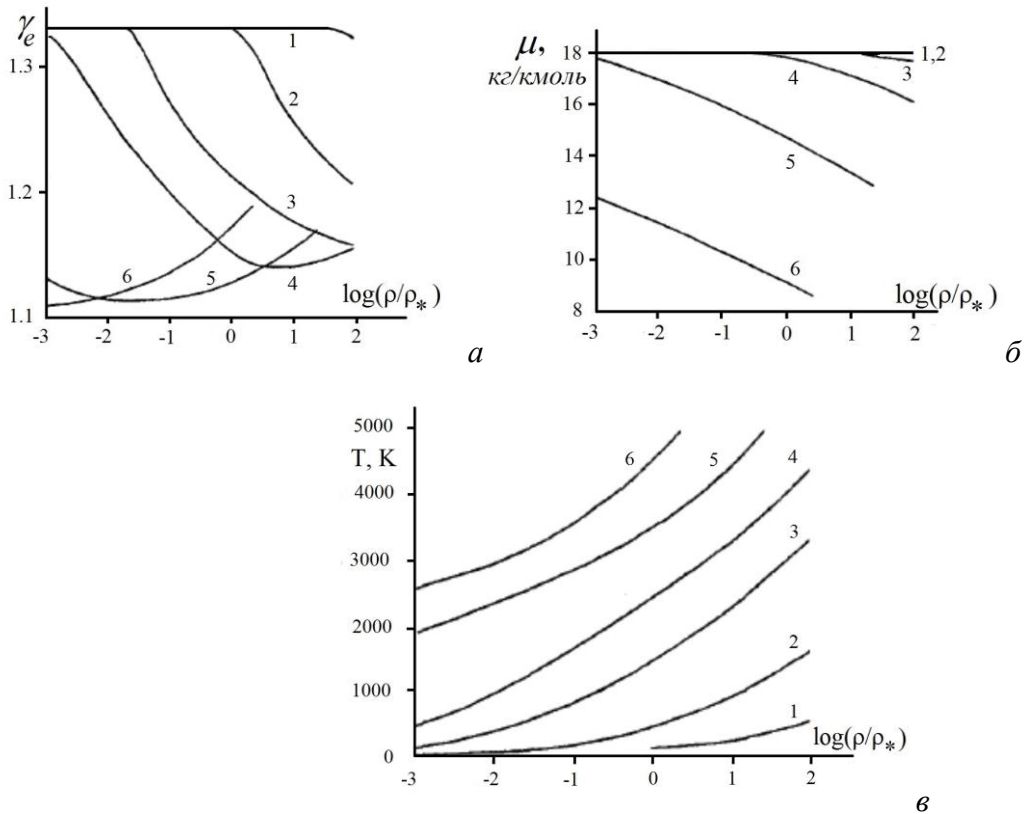


Рисунок 1.2. Расчет адиабаты (изоэнтропы) химически равновесного газа. Смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\rho_* = 0,9 \text{ кг/м}^3$.

1.2.3. Характерное время восстановления химического равновесия в газовой смеси

Как правило, химическое равновесие в гомогенной газовой смеси или в газовой фазе гетерогенной газожидкостной смеси постоянно нарушается. Например, при движении

сплошной среды (и, соответственно, постоянном изменении плотности и температуры газа), или межфазном массообмене. При каждом (в том числе и непрерывном) нарушении состояния химического равновесия химические реакции стремятся вновь вернуть смесь в состояние химического равновесия. Если характерное время восстановления химического равновесия существенно меньше характерных времен изменения давления (плотности), температуры и межфазного массообмена, то движение химически реагирующей газовой смеси можно считать квазиравновесным.

В нашей работе [1] в рамках модели НФ сделана оценка характерного времени восстановления химического равновесия в газовой смеси. Рассмотрено внешнее возмущение (подвод тепла) к химически равновесному газу по гармоническому закону. Выписаны два набора решений, описывающих колебания параметров смеси относительно среднего положения равновесия. Первое соответствует предположению о том, что газ остается химически равновесным, а второе относится к неравновесному процессу в предположении небольшого отклонения параметров смеси от среднего положения равновесия. Из условия, что молярная масса и температура газа при неравновесном и равновесном процессах различаются слабо, получена следующая формула для оценки характерного времени восстановления химического равновесия:

$$\tau_* \approx 10^{-4} P^{-2} \text{ атм}^2 \text{ с}, \quad (1.45)$$

которая практически не зависит от начального химического состава смеси и квадратично зависит от давления. При выводе формулы (1.45) молярная масса газа, термодинамическая и химическая части внутренней энергии смеси определялись по формулам (1.3), (1.2) и (1.25) соответственно. Вывод формулы (1.45) здесь не приводится, поскольку он подробно описан в [1, 5].

1.2.4. Модель химического равновесия в газовой фазе гетерогенных газожидкостных смесей при наличии межфазного массообмена

В реагирующих в газовой фазе гетерогенных газожидкостных системах (к которым, в частности, относятся газокапельные, газопленочные и пузырьковые смеси) изменение состава газа обусловлено не только собственно химической реакцией (как в гомогенных газовых смесях), но и обменом массой между фазами, если они имеют разный химический состав. Причем изменение состава газа вследствие межфазного массообмена может быть значительным. Так, в криогенной водородо-кислородной смеси (кислород – жидкость, водород – газ), по мере испарения все большего количества жидкости, молярная масса газа вследствие

изменения его атомарного состава может увеличиваться почти на порядок (молярная масса кислорода в восемь раз больше молярной массы водорода).

Из вышеизложенного ясно, что для моделирования химических превращений, идущих в газовой фазе рассматриваемых гетерогенных смесей, нельзя (по крайней мере без существенной переработки, учитывающей обмен массой между фазами) использовать модели химической кинетики и химического равновесия, разработанные для гомогенных газовых смесей. Тем не менее, подобная ошибка постоянно встречается в работах, посвященных моделированию детонационных процессов в газожидкостных (газокапельных, газопленочных, пузырьковых) смесях (см. обзор литературы в [3 - 5] и Главе 2 настоящей Диссертации), в которых, в частности, молярная масса газа полагается не зависящей от количества перешедшей в газ жидкости.

В нашей работе [2] предложена (а затем, на примере моделирования взрывных и детонационных процессов в газокапельных, газопленочных и пузырьковых смесях [3-5, 9, 74], развита и использована) модель химического равновесия в газовой фазе гетерогенных газожидкостных смесей при наличии испарения жидкости. В принципе, модель не меняется, если в газ переходит не жидкая, а твердая фаза.

Опишем предлагаемую нами модель химического равновесия в газовой фазе двухфазной газожидкостной смеси при наличии испарения жидкости. В рамках модели полагается, что испаренная жидкая фаза равномерно распределяется по всему объему газовой фазы.

Химическая реакция в рассматриваемых газожидкостных смесях разбивается на две стадии.

Первая стадия химической реакции – период индукции, во время которого химических превращений не происходит. Соответственно, если испарения жидкости во время периода индукции нет, молярная масса газовой фазы остается неизменной. Если же имеет место испарение жидкости (масса испаренной жидкости M_L растет со временем), молярная масса газа меняется за счет перехода в газ компоненты, имеющей отличный от него, химический состав. Наконец, если испарение жидкости заканчивается, изменение химического состава газовой фазы во время периода индукции прекращается.

Пусть $\sum_i \nu_i^L \tilde{A}_i$ и $\sum_i \nu_i^0 \tilde{A}_i$ - химический состав жидкости и начальный химический состав газа, $\sum_i \nu_i^L = 1$, $\sum_i \nu_i^0 = 1$. Соответствующие молярные массы равны:

$$\mu_L = \sum_i \nu_i^L \mu_i,$$

$$\mu_0 = \sum_i \nu_i^0 \mu_i.$$

Поскольку

$$M = M_0 + M_L,$$

а начальное число молей газа и число молей испаренной в газ жидкости равно M_0 / μ_0 и M_L / μ_L соответственно, то молярная масса газовой фазы во время периода индукции равна:

$$\mu = \frac{M_0 + M_L}{\frac{M_0}{\mu_0} + \frac{M_L}{\mu_L}}.$$

Химический состав газовой фазы в любой момент времени до окончания периода индукции может быть рассчитан по формуле:

$$\frac{M_L / \mu_L}{M_L / \mu_L + M_0 / \mu_0} \sum_i \nu_i^L \tilde{A}_i + \frac{M_0 / \mu_0}{M_L / \mu_L + M_0 / \mu_0} \sum_i \nu_i^0 \tilde{A}_i, \quad (1.46)$$

где величины M_L , M_0 , μ_0 , μ_L , ν_i^L , ν_i^0 известны. Расчет внутренней энергии газовой фазы известного химического состава принципиальных сложностей не представляет, если известны внутренние энергии входящих в газовую смесь компонент. В случае, если газовая смесь (1.46) содержит лишь водородо-кислородные компоненты, инертные газы и воду, ее внутренняя энергия также может быть рассчитана приближенно по формуле (1.31), или (1.2), (1.26), (1.27). В случае углеводородо-кислородных смесей термодинамическая часть внутренней энергии (1.46) может быть рассчитана по приближенной формуле (1.31) или (1.26).

Полагаем, что после истечения периода индукции наступает вторая стадия химической реакции: газовая фаза мгновенно переходит в состояние химического равновесия, которое непрерывно сдвигается по мере испарения жидкости и динамики двухфазной среды.

Как и в случае гомогенной газовой смеси, в газовой фазе рассматриваемой двухфазной смеси справедливо уравнение химического равновесия ((1.3) или (1.30)). Но при этом следует иметь в виду, что параметры $\mu_a, \mu_{\min}, \mu_{\max}, E, A, K_+, \theta$ являются переменными, зависящими от количества испарившейся жидкости. Расчет $\mu_a, \mu_{\min}, \mu_{\max}$ и E легко произвести по явным алгебраическим формулам в зависимости от текущего атомарного состава газа. Величины K_+ и θ слабо зависят от состава смеси [1, 2, 125, 126]. Величина A может быть задана лишь приближенно, например, путем аппроксимации точных расчетов при характерных температурах и давлениях. Однако неплохие результаты дает следующий алгоритм. Величины $\mu_a, \mu_{\min}, \mu_{\max}$ полагаются переменными и рассчитываются по соответствующим формулам в зависимости от начального атомарного состава газа, атомарного состава и массы испаренной

жидкости (см. ниже). Величины E , A , K_+ , θ полагаются постоянными и соответствующими некоторому химическому составу газовой фазы, выбор которого зависит от конкретной ситуации. Например, стехиометрическому соотношению между горючим и окислителем. Или химическому составу газа, который имел бы место после завершения испарения жидкости. При этом следует иметь в виду, что довольно часто при моделировании взрывных и детонационных процессов в газожидкостных смесях, величина межфазного массообмена известна с точностью до порядка величины (см., например, обзор литературы в [3-5, 129, 135, 187]). Соответственно, неточность в выборе E и A не критична.

Предлагаемая модель применима для газожидкостных смесей, химические компоненты которых содержат атомы C , H , O , N и Ar . Для простоты ограничимся рассмотрением следующих химических составов:

$$\sum_i v_i^L \tilde{A}_i = v_{C_l H_k}^L C_l H_k + v_{O_2}^L O_2 + v_{N_2}^L N_2 + v_{H_2 O}^L H_2 O, \quad \sum_i v_i^L = 1, \quad (1.47)$$

и

$$\sum_i v_i^0 \tilde{A}_i = v_{C_n H_m}^0 C_n H_m + v_{H_2}^0 H_2 + v_{O_2}^0 O_2 + v_{N_2}^0 N_2 + v_{Ar}^0 Ar + v_{H_2 O}^0 H_2 O, \quad \sum_i v_i^0 = 1. \quad (1.48)$$

Не составит труда распространить предлагаемую модель химического равновесия и на любые другие химические составы газовой и жидкой фаз.

Если изначально газовая фаза состоит из водорода, а жидкость представляет собой кислород, то $v_{O_2}^L = 1$, $v_{H_2}^0 = 1$, $\mu_L = 32$ г/моль, $\mu_0 = 2$ г/моль. Если в жидкой фазе находится вода, а начальная газовая фаза представляет собой стехиометрическую смесь водорода с кислородом, то $v_{H_2 O}^L = 1$, $v_{H_2}^0 = 2/3$, $v_{O_2}^0 = 1/3$, $\mu_L = 18$ г/моль, $\mu_0 = 12$ г/моль. Если имеется жидкое углеводородное горючее состава $C_l H_k$, а начальный газ – воздух, то $v_{C_l H_k}^L = 1$, $v_{N_2}^0 = 0.79$, $v_{O_2}^0 = 0.21$, $\mu_L = (\mu_C \cdot l + \mu_H \cdot k)$ г/моль, $\mu_0 = 28.8$ г/моль. Мольные доли остальных жидких и газообразных компонент для рассмотренных смесей равны нулю.

В каждый момент времени (как до момента окончания периода индукции, так и после него) не составляет труда рассчитать величины $\mu_a, \mu_{\min}, \mu_{\max}$ газовой фазы. Для этого вычислим суммарное число молей $\tilde{n}_1, \tilde{n}_2, \tilde{n}_3, \tilde{n}_4, \tilde{n}_5$ атомов C, H, O, N и Ar , находящихся в газовой фазе (не важно, в состав каких химических компонент входящих):

$$\tilde{n}_1 = \frac{M_0}{\mu_0} \cdot v_{C_n H_m}^0 \cdot n + \frac{M_L}{\mu_L} v_{C_l H_k}^L \cdot l,$$

$$\tilde{n}_2 = \frac{M_0}{\mu_0} \cdot (v_{C_nH_m}^0 \cdot m + v_{H_2}^0 \cdot 2 + v_{H_2O}^0 \cdot 2) + \frac{M_L}{\mu_L} v_{C_lH_k}^L \cdot k,$$

$$\tilde{n}_3 = \frac{M_0}{\mu_0} \cdot (v_{O_2}^0 \cdot 2 + v_{H_2O}^0) + \frac{M_L}{\mu_L} (v_{O_2}^L \cdot 2 + v_{H_2O}^L),$$

$$\tilde{n}_4 = \frac{M_0}{\mu_0} \cdot v_{N_2}^0 \cdot 2 + \frac{M_L}{\mu_L} v_{N_2}^L \cdot 2,$$

$$\tilde{n}_5 = \frac{M_0}{\mu_0} \cdot v_{Ar}^0.$$

Теперь можно воспользоваться формулами (1.4)-(1.24) и рассчитать параметры $\mu_a, \mu_{\min}, \mu_{\max}$ и (при наличии) массовую долю микрочастиц сажи в двухфазной (газ – частицы сажи) смеси. Отметим, что параметры $\mu_a, \mu_{\min}, \mu_{\max}$ при наличии испарения жидкости (т.е. увеличении со временем массы M_L) являются переменными.

Внутреннюю энергию газовой фазы в состоянии химического равновесия следует вычислять по (1.31).

1.2.5. Моделирование стационарной гетерогенной детонации в газокapельной среде

Замкнутая модель стационарной газокapельной детонации, предложенная в нашей работе [3], построена с учетом периода индукции, сдвига химического равновесия, деформации и дробления капель, потерь в стенки трубы. Она позволяет находить скорость детонации, длину зоны реакции и профиль параметров смеси внутри зоны реакции. Модель соответствует классической схеме Зельдовича-Неймана-Деринга. Распыл капель однородный, монодисперсный, объем капель много меньше объема газа. Полагалось, что до истечения периода индукции в газовой фазе смесь является химически не реагирующей. При этом ее молярная масса меняется вследствие межфазного массообмена.

После истечения периода индукции газ мгновенно приходит в состояние химического равновесия, которое сдвигается по мере движения смеси вниз по потоку и испарения жидкости. Для описания термодинамических свойств смеси использована предложенная нами модель химического равновесия в двухфазной газожидкостной смеси (пункт 1.2.4 настоящей Главы), что позволило, в отличие от существовавшей практики моделирования газокapельной детонации, учесть сильное изменение тепловыделения, молярной массы и показателя адиабаты внутри зоны реакции, вызванное сдвигом химического равновесия вследствие динамики смеси и межфазного массообмена. Параметры $\mu_a, \mu_{\min}, \mu_{\max}$, входящие в модель, зависят от начального химического состава газа и жидкости, и массы перешедшей жидкости в газ.

Характер взаимодействия капель с натекающим газовым потоком за фронтом газокапельной детонации является сложным и многопараметрическим (см., например, [203, 204]). Вряд ли возможен учет всех его аспектов в рамках отдельно взятой теоретической модели детонационной волны. Предлагаемая модель газокапельной детонации позволяет вести расчеты как без учета деформации и дробления капель на части, так и с учетом деформации и однократного или многократного дробления капель на $\tilde{N}$ сферических частей одинакового размера. Считалось, что при деформации капель натекающим потоком они превращаются в эллипсоиды вращения, а дробление происходит при достижении стадии критической деформации (отношение большой и малой осей эллипсоида равно 3). Деформация капель и межфазный массообмен описывались по формулам, приведенным в [189, 205-207].

Величина периода индукции описывалась хорошо известными и традиционно используемыми при теоретическом моделировании газокапельной детонации формулами.

Система одномерных обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих структуру волны, решалась “пристрелкой” по скорости детонации методом Рунге-Кутты с целью максимального приближения к режиму Чепмена-Жуге. Считалось достаточным достижение для пересжатой детонации числа Маха, равного 0.99.

По предложенной модели были рассчитаны параметры детонации в близких к стехиометрическим и бедных горючим по сравнению со стехиометрией углеводородо-воздушных газокапельных смесях (диэтилциклогексан (ДЭЦГ) $C_{10}H_{20}$ (жидкость) - O_2 и N_2 (газы), $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 293$ К) и в близких к стехиометрическим криогенных водородо-кислородных газокапельных смесях (O_2 (жидкость) - H_2 (газ), $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 80$ К). Полагалось, что $\tilde{N}$ равно 8, 125 и 1 ($\tilde{N} = 1$ соответствует отсутствию дробления первичных капель на части).

Результаты расчета зависимости скорости детонации в рассматриваемой углеводородо-кислородной смеси от размера частиц, разбавления смеси азотом и соотношения горючего с окислителем, а также рассчитанная протяженность зоны реакции детонационной волны находятся в удовлетворительном соответствии с известными экспериментальными данными (см. результаты расчетов, приведенные в [3]).

На рисунке 1.3 представлены результаты расчетов зависимости скорости детонации и скоростей газа и капель в плоскости Чепмена-Жуге от начального размера капель для смеси ДЭЦГ - O_2 , $\hat{\alpha}_0$ - отношение объемной плотности ДЭЦГ в смеси к объемной плотности ДЭЦГ, соответствующей стехиометрической смеси. Здесь же представлены экспериментальные данные по скорости детонации. Видно, что для рассматриваемой смеси лучшее совпадение с экспериментом дает расчет без дробления для капель с $d_0 \leq 1500$ мкм и расчет с однократным

дроблением на 8 частей более крупных капель. Результаты расчетов для $d_0 \leq 50$ мкм хорошо (лучше 1% по скорости детонации) соответствуют точному расчету параметров псевдогазовой детонации [188]. Как следует из рассматриваемого рисунка, предположение [129, 191] о равенстве скоростей газовой и конденсированной фаз справедливо для относительно крупных капель. Для рассмотренной водородо-кислородной смеси это предположение не выполняется.

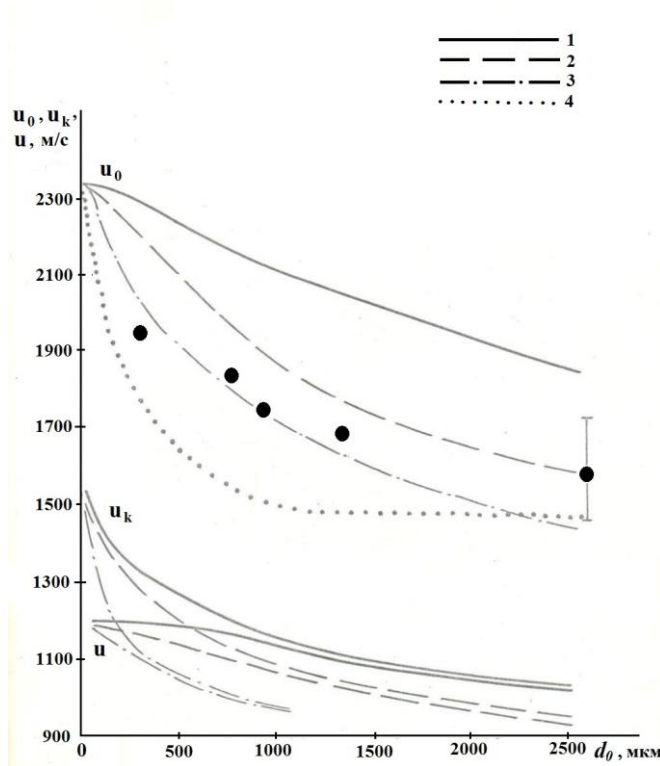
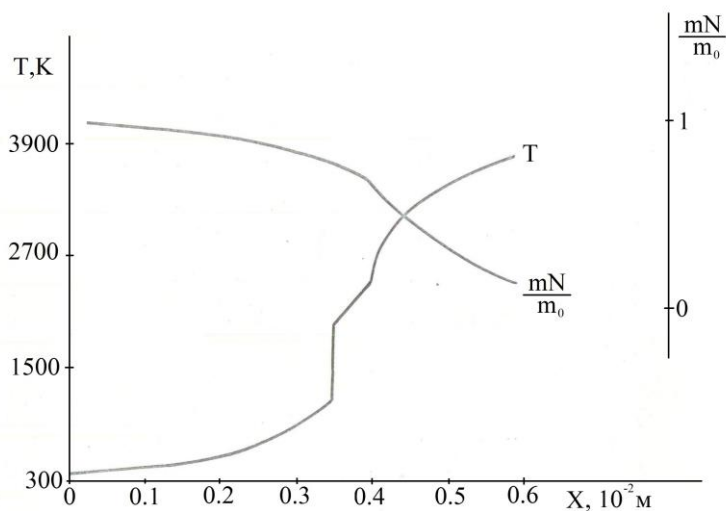


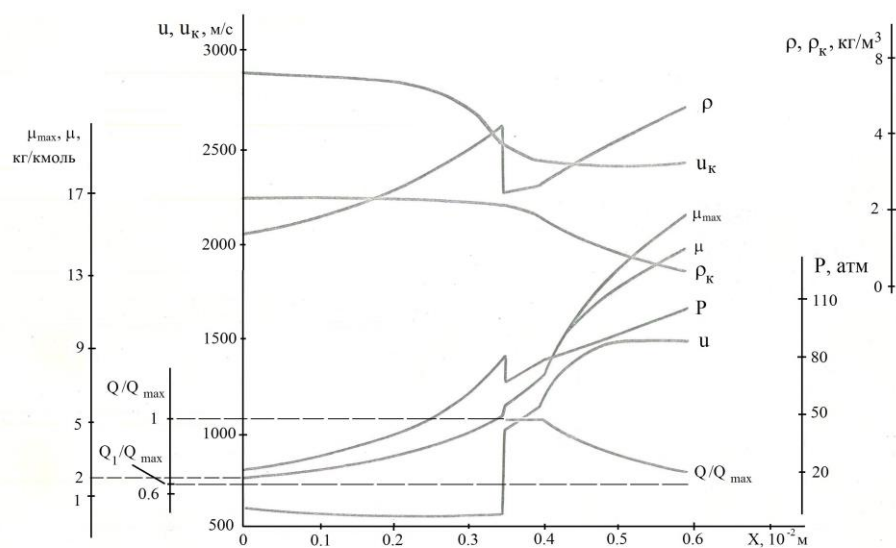
Рисунок 1.3. Зависимость скорости детонации и скоростей газа и капель в плоскости Чепмена-Жуге от начального размера капель. Смесь ДЭЦГ - O_2 , $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 298$ К, $\hat{\alpha}_0 = 0.9$. 1 - $\tilde{N} = 125$; 2 - $\tilde{N} = 8$; 3 - $\tilde{N} = 1$; 4 – расчет [192, 193], точки - эксперимент [127, 208] и экспериментальные данные, приведенные в [192, 203].

Характерный расчет структуры волны представлен на рисунке 1.4. Изломы кривых связаны с мгновенным дроблением капель на части (здесь – на 125 частей) после достижения критической стадии деформации. Скачки параметров связаны с мгновенным установлением химического равновесия по окончании периода индукции. Видно, что молярная масса газа внутри зоны реакции меняется практически на порядок, а тепловой эффект на единицу массы испаренной жидкости при этом уменьшается почти в 2 раза. Учет столь сильных изменений термодинамических параметров газовой фазы был бы невозможен в рамках существовавшей практики моделирования газочапельной детонации, без использования предложенной нами модели химического равновесия в двухфазной газожидкостной смеси, представленной в предыдущем пункте настоящей Главы.

Как следует из расчетов, тепловой эффект на единицу массы перешедшей в газ жидкости и молярная масса газа существенно непостоянны внутри зоны реакции стационарной детонационной волны в близких к стехиометрическим водородо-кислородных и в несильно разбавленных азотом близких к стехиометрическим углеводородо-кислородных газокапельных смесях.



a



b

Рисунок 1.4. Пространственный профиль волны газокапельной детонации в зоне реакции. Смесь 2H_2 (газ) + O_2 (жидкость), $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 80$ К. Набор кривых из-за громоздкости представлен на двух графиках (a, b).

Q – приведенный к 0°K тепловой эффект на единицу массы испаренной жидкости (разность химических потенциальных энергий), $Q_{\max}$ соответствует тепловому эффекту при полном испарении и сгорании жидкости, рассчитанному без учета диссоциации, Q_1 – тепловой эффект, рассчитанный в предположении полного испарения и сгорания жидкости.

Индекс “к” соответствует жидкости, N – число вторичных капель, на которые дробятся капли после достижения критической стадии деформации (до момента дробления $N = 1$), m_0 и m – текущая и начальная масса капли.

1.2.6. Модель химического равновесия в смеси химически реагирующего газа и химически инертных микрочастиц. Качественное описание химического равновесия в смесях газа и сажи

Представленная ниже приведенная модель химического равновесия в газовой фазе двухфазной смеси газа с химически инертными частицами предложена в наших работах [44, 45, 51]. Она строится на основании следующих основных предположений.

Газ является идеальным:

$$\frac{P}{\rho} = \frac{RT}{\mu}. \quad (1.49)$$

Конденсированная фаза несжимаема. Частицы находятся в механическом и тепловом равновесии с газом (скорость и температура газа и частиц равны). Парциальное давление и суммарный объём частиц, а также давление насыщенных паров конденсированной фазы, пренебрежимо малы. В случае, если указанные предположения несправедливы, результаты расчетов, полученные по предлагаемой модели химического равновесия, могут рассматриваться только как качественные.

Предположения о тепловом и механическом равновесии между фазами справедливы для частиц с относительно малыми размерами, когда характерные времена тепловой и механической релаксации между фазами существенно меньше, чем характерные времена изменения параметров двухфазного потока. Например, как было показано в [209], для частиц с размерами, меньшими чем (1 – 10) мкм, тепловое и механическое равновесие с газом наступает уже внутри зоны реакции детонационной волны. Плотность жидкости на три порядка больше плотности газовой фазы, и, соответственно, предположение о малости суммарного объёма конденсированной фазы остаётся справедливым даже для таких гетерогенных систем, в которых массовая доля конденсированной фазы достигает нескольких десятков процентов [209-211], поскольку плотность конденсированной фазы на порядки превосходит плотность газов при атмосферных условиях.

В соответствии с предположениями, изложенными выше, можно записать:

$$\rho_* = \rho + \rho_c, \quad \rho = (1 - \bar{\alpha}) \rho_*, \quad \rho_c = \bar{\alpha} \rho_*, \quad (1.50)$$

$$U^* = (1 - \bar{\alpha}) U + \bar{\alpha} U^c. \quad (1.51)$$

Термодинамические параметры газовой фазы будем описывать по модели НФ+ [124, 1, 2, 125, 7]:

$$\frac{\rho}{\mu} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}}\right)^2 \exp(E/RT) / \left(\frac{\mu}{\mu_{\min}} - 1\right) = \frac{AT^{3/4}}{4K_+} (1 - \exp(-\theta/T))^{3/2}, \quad (1.52)$$

$$U(T, \mu) = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1\right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1\right) \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} \right] \frac{RT}{\mu} + E \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{\min}}\right). \quad (1.53)$$

Параметры μ , μ_a , $\mu_{\min}$, $\mu_{\max}$ в (1.52), (1.53) соответствуют газовой фазе.

Уравнение (1.52) является квадратным относительно μ и может быть переписано в виде:

$$\mu(\rho, T) = \frac{B\mu_{\min} - 2\mu_{\max} + \sqrt{D}}{2(A^* - 1)}, \quad (1.54)$$

$$B = \frac{AT^{3/4}}{4K_+} (1 - e^{-\theta/T})^{3/2} e^{-E/RT} \frac{\mu_{\max}^2}{\mu_{\min} \rho}, \quad D = (B\mu_{\min} - 2\mu_{\max})^2 + 4(B - 1)\mu_{\max}^2.$$

Из первого начала термодинамики и уравнений (1.49)-(1.54) следует:

$$C_V^* = (1 - \bar{\alpha})(U_T + U_\mu \mu_T) + \bar{\alpha} U_T^C, \quad C_P^* = C_V^* + (1 - \bar{\alpha}) \frac{\rho}{T} \frac{T/\mu \cdot \mu_T - 1}{1 - \rho/\mu \cdot \mu_\rho} (U_\mu \mu_\rho - \frac{P}{\rho^2}). \quad (1.55)$$

В рамках модели НЗ+ производные U_μ , U_T , μ_ρ , μ_T могут быть получены из уравнений (1.52)-(1.54). Они являются явными алгебраическими функциями температуры и плотности: (1.41)-(1.44).

Уравнения (1.49)-(1.54) совместно с первым началом термодинамики и предположением об адиабатичности процесса позволяют получить следующие адиабатические (изоэнтропические, т.к. мы рассматриваем химическое равновесие) соотношения между T , P , ρ и ρ_* :

$$\frac{dT}{d\rho} = \frac{1}{1 - \bar{\alpha}} \cdot \frac{dT}{d\rho_*} = - \frac{(1 - \bar{\alpha})(U_\mu \mu_\rho - RT/\rho\mu)}{(1 - \bar{\alpha})(U_T + U_\mu \mu_T) + \bar{\alpha} U_T^C}, \quad (1.56)$$

$$\frac{dP}{d\rho} = \frac{1}{1 - \bar{\alpha}} \cdot \frac{dP}{d\rho_*} = \frac{P}{\rho} \left(1 - \frac{\rho}{\mu} \mu_\rho\right) + \frac{P}{T} \left(1 - \frac{T}{\mu} \mu_T\right) \frac{dT}{d\rho}, \quad (1.57)$$

и формулы для расчета скорости звука и показателя адиабаты:

$$c_*^2 = \frac{dP}{d\rho_*} = \gamma_* \frac{P}{\rho_*}, \quad \gamma_* = \frac{d \ln P}{d \ln \rho_*} = \frac{d \ln P}{d \ln \rho} = 1 - \frac{\rho}{\mu} \mu_\rho + \frac{\rho}{T} \left(1 - \frac{T}{\mu} \mu_T\right) \frac{dT}{d\rho}. \quad (1.58)$$

Таким образом, если известны T , ρ (или ρ^*) и $\bar{\alpha}$, то согласно (1.49)-(1.58) и (1.41)-(1.44), можно рассчитать молярную массу и давление газа, внутреннюю энергию, теплоёмкости, скорость звука и адиабату (изоэнтропу) гетерогенной смеси химически равновесного газа с химически инертными твёрдыми или жидкими частицами. Отметим, что если $\bar{\alpha}$ равно нулю, формулы (1.55)-(1.58) трансформируются в соответствующие формулы, для химически равновесных гомогенных газовых смесей, представленные в [1, 7] и пункте 1.2.2 настоящей Главы.

Если предположения, положенные в основу излагаемой здесь модели химического равновесия в газопылевой смеси соответствуют реальности, то ее точность определяется точностью расчета термодинамических параметров газовой смеси и точностью расчета теплоемкости и внутренней энергии твердой фазы. Теплоемкость и внутренняя энергия твердой фазы берутся из соответствующих таблиц. Как показано выше, модель химического равновесия газовых смесей H_3^+ , используемая в представленной здесь модели химического равновесия в смеси газа с частицами, рассчитывает термодинамические параметры газовых смесей с ошибкой, не превышающей нескольких процентов. Поэтому предложенная здесь модель химического равновесия в газопылевой смеси имеет приблизительно такую же точность, если точность расчета теплоемкости и внутренней энергии твердой фазы достаточно высока.

Приведем пример использования представленной здесь модели химического равновесия для газопылевой смеси. По инициативе автора настоящей Диссертации, в [96, 103] рассмотрен процесс управления конвективными процессами в химически равновесной газовой смеси путем добавления химически инертных микрочастиц. Использование рассматриваемой модели химического равновесия позволило легко показать, что увеличение массовой доли конденсированной фазы не меняет качественную (немонотонную) зависимость коэффициента термического расширения смеси от температуры, характерную для химически равновесных газов, но ведет к уменьшению локального максимума данного коэффициента и уменьшению интенсивности конвекции (расчет конвективных режимов выполнен И.Б. Палымским).

Изложенная здесь модель химического равновесия в смесях газа с химически инертными микрочастицами может быть использована и для качественного описания химического равновесия в смесях газа и сажи (частиц конденсированного углерода), являющихся продуктами химической реакции во взрывных и детонационных волнах в газовых и газожидкостных смесях, если выполняются следующие предположения.

Частицы конденсированного углерода находятся в механическом и тепловом равновесии с газом (т.е. скорости и температуры газа и частиц сажи равны). Суммарный объем частиц сажи пренебрежимо мал. Отметим, что характерный размер углеродных кластеров в зоне реакции детонационных волн в газовых смесях в основном порядка десятков нанометров [133, 134]. И говорить о них как о твердых частицах в этом случае можно лишь с определенной натяжкой.

Например, в [133] предлагалось при расчете молярной массы газа учитывать наночастицы конденсированного углерода.

Давление насыщенных паров конденсированного углерода пренебрежимо мало. Это предположение справедливо для относительно низких температур [198, 210, 211]. Тем не менее, при детонационных процессах в широком диапазоне переобогащенных горючим углеводородо-воздушных газовых и газожидкостных смесей температура действительно относительно не высока и указанное предположение о давлении насыщенных паров углерода может рассматриваться как разумное (напр. [117, 118, 212] и [3, 4]).

Сажа в продуктах взрыва и детонации газовых смесей присутствует, если суммарное число атомов углерода в смеси (неважно, в составе каких химических компонент находящихся) равно или больше, чем суммарное количество атомов кислорода (также неважно в составе каких химических компонент присутствующих). Расчет параметров газовой детонации в смесях углеводородов с окислителем, выполненный с учетом детальных уравнений химического равновесия [118, 131, 134, 213], показывает, что в продуктах присутствует сажа, если суммарное число атомов углерода больше, равно или чуть меньше, чем суммарное количество атомов кислорода.

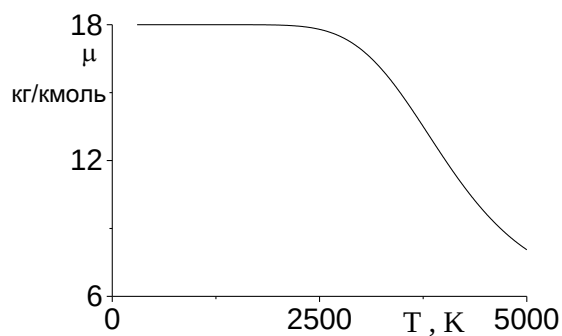
Все атомы углерода, которым не хватает атомов кислорода для образования CO , переходят в конденсированную фазу. Смесь газа с сажей в состоянии химического равновесия состоит из следующих компонент: H , O , OH , H_2 , O_2 , H_2O , N_2 , Ar , CO и конденсированного углерода. Расчеты параметров газовой детонации переобогащенных горючими смесями [131, 134], показывают, что эти предположения не всегда соответствуют реальности и могут рассматриваться только как качественные.

Предположения, перечисленные выше, в случае их выполнения, позволяют использовать предложенную выше модель химического равновесия в газопылевых смесях и для качественного описания химического равновесия в смесях газа и сажи. Таким образом, мы заменяем описание химического равновесия в смесях газа и сажи на соответствующее описание химического равновесия в смесях газа с химически инертными микрочастицами. При этом формально полагаем, что химически инертные микрочастицы имеют такую же внутреннюю энергию и теплоемкость (см. формулы (1.51), (1.55)-(1.58)), как конденсированный углерод (графит). Отметим, что значения термодинамических параметров наночастиц (например, теплоемкость) зависят от их размера (см., например, [214]) и отличаются от соответствующих значений у твердых тел, приведенных в таблицах, приближаясь к ним по мере увеличения размера частиц. Поэтому использование в расчетах по формулам (1.51), (1.55)-(1.58) термодинамических значений графита также является приближением.

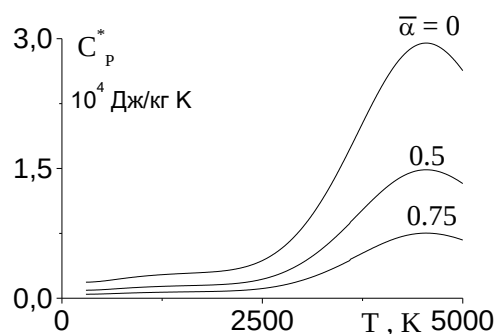
Отметим еще раз, что предложенная модель для смеси газа и сажи может быть использована только для качественного описания химического равновесия. Тем не менее, для теоретических расчетов процессов горения и детонации в переобогащенных горючим гетерогенных газожидкостных смесях вполне может быть достаточно использовать эту приближенную модель, поскольку обычно скорости межфазного тепло- и массообмена в таких смесях известны только по порядку величины.

Конденсация углерода в графит достаточно быстрый процесс. Например, как было показано в [128], наличие конденсированного углерода необходимо учитывать уже при расчете зоны реакции детонационной волны в переобогащенных горючим газовых смесях. Более того, длина зоны реакции детонационной волны в газожидкостных системах (например, газок капельных и газопленочных) на один или два порядка величины больше по сравнению с длиной зоны реакции детонационной волны в газах (см., например, [3, 4]). Таким образом, конденсированный углерод (графит) присутствует и в зоне реакции детонационных волн в гетерогенных газожидкостных смесях.

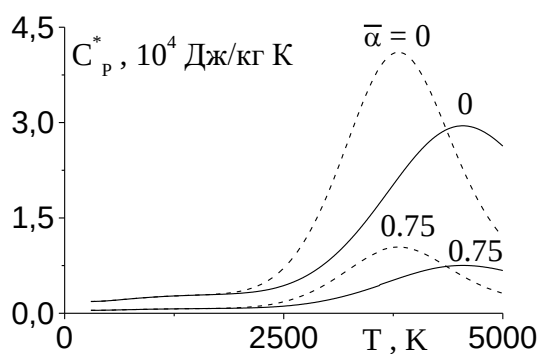
Результаты расчетов по предложенной модели химического равновесия для смесей газа с частицами представлены на рисунках 1.5-1.7. На рисунке 1.5 показаны результаты расчетов химического равновесия в смеси: $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (газ) – частицы вольфрама при $\rho = 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ (сплошные кривые) и $\rho = 10^{-4} \text{ кг/м}^3$ (штриховые кривые). Для этих смесей $\mu_a = \mu_{\min} = 6 \text{ кг/кмоль}$, $\mu_{\max} = 18 \text{ кг/кмоль}$, $E = 459 \text{ кДж/моль}$. Отметим, что увеличение $\bar{\alpha}$ при $\rho = \text{const}$ означает, что ρ_c и ρ^* также увеличиваются. Модельный расчет зависимости термодинамических параметров смеси водорода с химически инертными твердыми микрочастицами, находящейся в состоянии химического равновесия, от температуры и массовой доли конденсированной фазы, представлен на рисунке 1.6, $\rho = 10^{-4} \text{ кг/м}^3$. Теплоемкость частиц соответствует графиту. Для этой смеси $\mu_a = \mu_{\min} = 1 \text{ кг/кмоль}$, $\mu_{\max} = 2 \text{ кг/кмоль}$, $E = 433 \text{ кДж/моль}$. Отметим, что величина $\bar{\alpha} = 0.86$ равна массовой доле углерода в циклогексане (C_6H_{12}). На рисунке 1.7 представлен модельный расчет изоэнтропических кривых смеси водорода с химически инертными твердыми микрочастицами, находящейся в состоянии химического равновесия. Теплоемкость микрочастиц соответствует графиту. Кривые, относящиеся к одному и тому же расчету, снабжены одинаковыми порядковыми номерами, $\rho_0 = 10^{-4} \text{ кг/м}^3$, $\bar{\alpha} = 0$ (сплошные кривые), $\bar{\alpha} = 0.4$ (штриховые кривые). Для всех рассматриваемых в настоящей работе смесей использованы следующие значения констант: $A = 5 \cdot 10^{10} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с} \cdot \text{К}^{3/4})$, $K_+ = 6 \cdot 10^8 \text{ м}^6/(\text{кмоль}^2 \cdot \text{с})$ (модель H_3^+). Теплоемкости графита и вольфрама брались из справочников [198, 215] и [216, 217] соответственно.



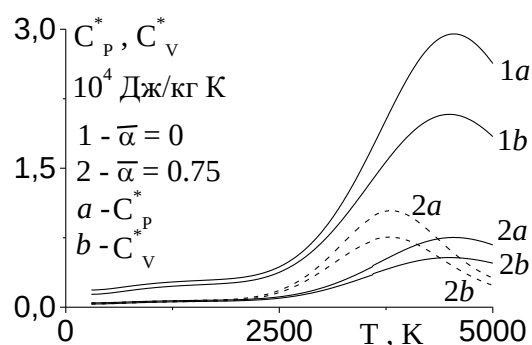
а



б



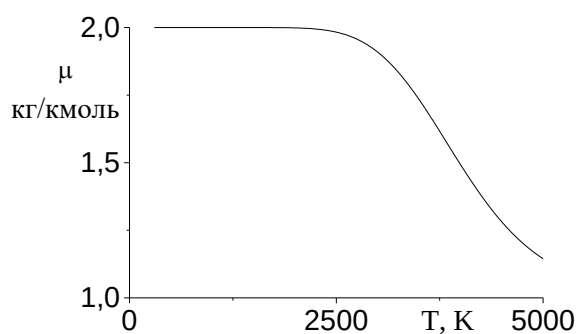
в



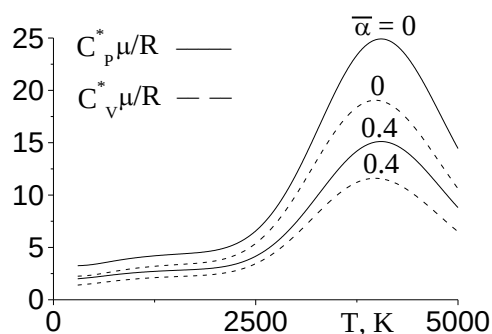
г

Рисунок 1.5. Зависимость термодинамических параметров смеси $[2\text{H}_2 + \text{O}_2 (\text{газ}) - \text{микрочастицы вольфрама}]$, находящейся в состоянии химического равновесия, от температуры.

Отметим, что как видно из рисунка 1.5, удельные теплоемкости двухфазной смеси уменьшаются при увеличении массовой доли частиц вольфрама. Это связано с тем, что теплоемкость вольфрама существенно меньше, чем теплоемкость химически равновесного газа. Чтобы в этом убедиться, достаточно сравнить теплоемкость вольфрама (см., например, [216, 217]) с величиной C_p^* при $\bar{\alpha} = 0$ (рисунок 1.5б,в).



а



б

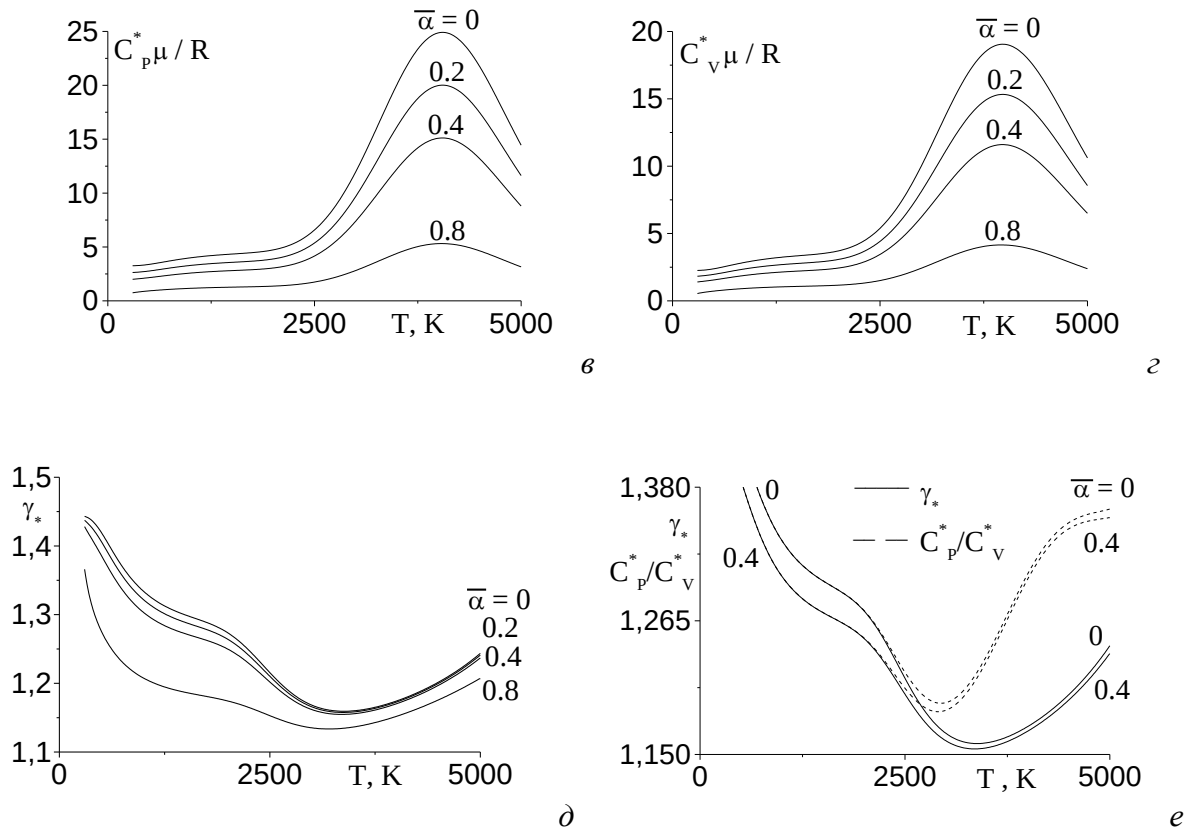


Рисунок 1.6. Модельный расчет зависимости термодинамических параметров смеси водорода с химически инертными твердыми микрочастицами, находящейся в состоянии химического равновесия, от температуры и массовой доли конденсированной фазы. Теплоемкость микрочастиц соответствует графиту.

Как отмечено выше, модель $\mu = \text{const}$, $\gamma = \text{const}$, $C_v = \gamma R / \mu$, $C_p = \gamma / (\gamma - 1) \cdot R / \mu$, $C_p / C_v = \gamma$, и адиабатическое соотношение $P / \rho^\gamma = \text{const}$ очень просты и традиционно используются для приближенного расчета термодинамических параметров и динамики не только химически инертных, но и химически реагирующих смесей. В то же время, в случае химически активных газов использование таких формул может приводить к существенным ошибкам (см., например, [7], пункт 1.2.2 настоящей Главы и [1, 2, 126]). Как видно из рисунков 1.5-1.7, использование этих формул может быть проблематичным также и для смесей химически равновесного газа с частицами. Например, при $T > 2500$ К $C_p^* - C_v^* \neq R / \mu$ (рисунки 1.5з, 1.6б) и $C_p^* / C_v^* = \gamma_*$ только при относительно низких ($T < 2500$ К) температурах (рисунок 1.6е). Отметим, что γ_* и C_p^* / C_v^* практически не зависят от массовой доли сажи при $\alpha \leq 0.4$ (рисунок 1.6д,е).

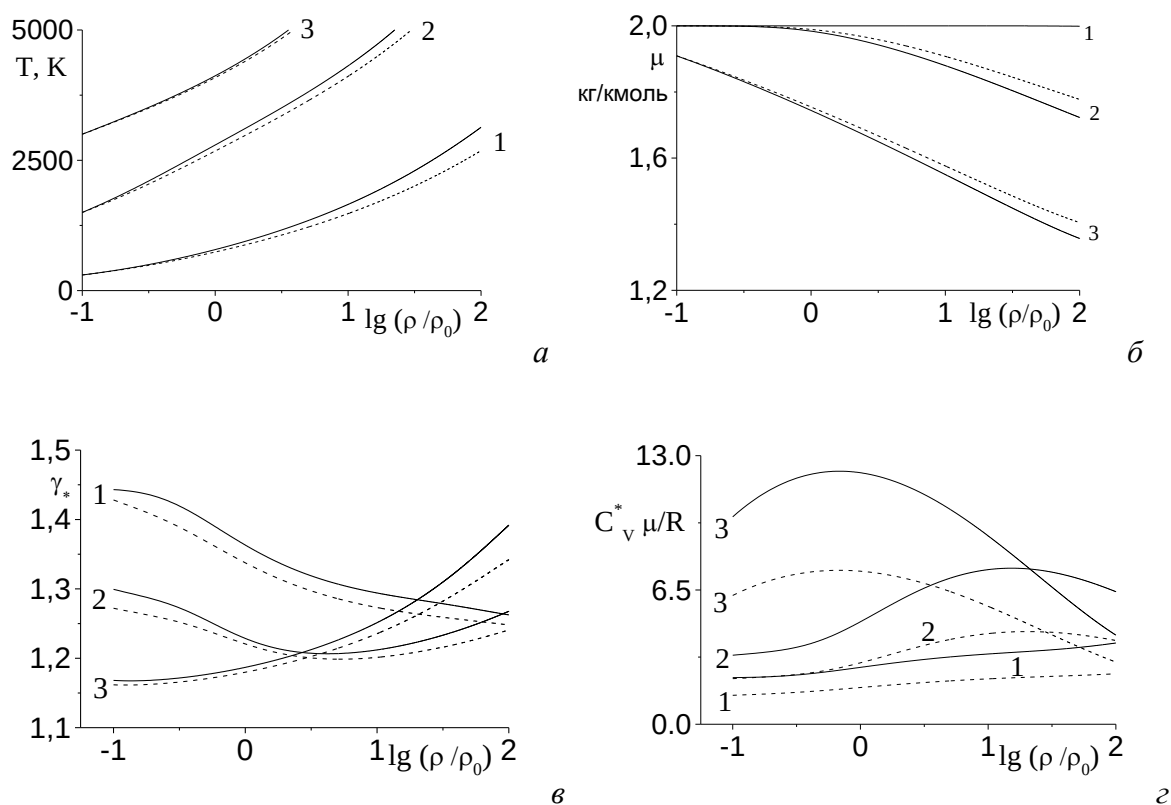


Рисунок 1.7. Модельный расчет изэнтропического процесса в смеси водорода с химически инертными твердыми микрочастицами, находящейся в состоянии химического равновесия. Теплоемкость микрочастиц соответствует графиту.

Один из примеров верификации модели химического равновесия в газовых смесях H_3^+ и представленной здесь качественной модели химического равновесия в смесях газа и сажи – выполненный нами в [36] расчет адиабатической температуры пламени T_{ad} для углеводородо-кислородных газовых смесей. Для этого произведен расчет взрыва так называемой “бомбы постоянного давления”. Использована система алгебраических уравнений химического равновесия, состояния и условия постоянства энтальпии и давления. Напомним, что в рамках предложенной нами модели химического равновесия в смесях газа и сажи наличие или отсутствие в продуктах реакции частиц конденсированного углерода определяется по соотношению между суммарным числом атомов углерода и кислорода в смеси. При отсутствии в продуктах реакции сажи использовалась модель H_3^+ . В противном случае – качественная модель химического равновесия в смеси газа и сажи. Будем называть наш расчет T_{ad} , выполненный по приведенным моделям химического равновесия, “приближенным”. Расчет T_{ad} ,

выполненный с учетом детальных уравнений химического равновесия, будем называть “точным расчетом”.

Результаты расчета представлены в Таблице 1.1. Рассмотрены составы, соответствующие Верхнему и Нижнему Концентрационному Пределу Воспламенения (ВКПВ и НКПВ соответственно). Видно хорошее соответствие между “приближенными” и “точными” расчетами. Высокая точность расчета T_{ad} при отсутствии сажи является дополнительным подтверждением высокой точности модели химического равновесия НЗ+. Хорошее соответствие “точного” и “приближенного” расчета T_{ad} при наличии сажи свидетельствует о том, что в рассматриваемом примере справедливы предположения, положенные в основу использованной качественной модели химического равновесия в смесях газа и сажи.

Таблица 1.1. Расчет адиабатической температуры пламени.

Начальный состав газа	T_{ad} , “приближенный” расчет	T_{ad} , “точный” расчет
CH ₄ /Воздух (ВКПВ),	1742 К	1774 К [218]
C ₂ H ₂ /Воздух (ВКПВ), наличие в продуктах горения сажи	2900 К	2831 К [218]
CH ₄ /Воздух (НКПВ)	1524 К	1481 К [218]
C ₂ H ₂ /Воздух (НКПВ)	1273 К	1268 К [218]

1.2.7. Модель стационарной гетерогенной детонации в системе: пленка жидкого горючего-газ

Замкнутая модель стационарной детонации в системе: пленка жидкого углеводородного горючего (ДЭЦГ, C₁₀H₂₀) – газообразный окислитель (кислород), предложенная в нашей работе [4], построена с учетом непостоянства параметров смеси по сечению трубы, сдвига химического равновесия, наличия сажи в продуктах реакции и потерь в стенки трубы. Она позволяет вычислить скорость детонации, находить давление, температуру смеси, и профили распределения по радиусу параметров смеси (например, скорости и молярной массы) в плоскости Чепмена-Жуге, а также оценивать длину зоны реакции. Приведем краткое изложение данной модели.

Модель соответствует рисунку 1.8 и строится в следующих основных предположениях:

1. Горючее переходит в газ вследствие испарения гладкой пленки. Механического перемешивания фаз не происходит.

2. Расстояние от переднего ударного фронта до места смыкания областей горения и погранслоев на оси трубы L_1 меньше расстояния L от переднего ударного фронта до плоскости Ч.-Ж.
3. Распределение массовой доли C^O атомов кислорода (неважно в составе каких компонент находящихся) по радиусу трубы в окрестности плоскости Ч.-Ж. аналогично соответствующему известному профилю в турбулентном погранслое со вдувом и горением. Соотношение массовых концентраций атомов C и H (неважно в составе каких компонент находящихся) по радиусу трубы аналогично соотношению между ними в молекуле горючего.
4. Распределение скорости газа по сечению трубы аналогично соответствующему известному профилю в турбулентном погранслое со вдувом и горением.
5. Химические реакции протекают только в газе. В окрестности плоскости Ч.-Ж. газовая смесь находится в состоянии химического равновесия.
6. Атомы углерода, которым не хватает атомов кислорода для окисления до CO , выпадают в сажу. Давление паров углерода пренебрежимо мало. Частицы сажи находятся в тепловом и механическом равновесии с газом и не дают вклада в давление. Объем, занимаемый сажой, пренебрежимо мал.
7. К поверхности Ч.-Ж. не вся масса жидкости успевает перейти в газ.
8. Температура газа постоянна по сечению трубы вблизи плоскости Ч.-Ж.
9. Давление газа постоянно по сечению трубы.
10. Скорость газа имеет только продольную составляющую.

Предположения 5, 6 позволили воспользоваться представленной в пункте 1.2.6 настоящей Главы моделью для качественного описания химического равновесия в смеси газа и сажи.

Была записана система алгебраических уравнений, соответствующих законам сохранения массы, импульса и энергии, дополненная уравнениями состояния и химического равновесия. В отличие от одномерной стационарной детонационной волны Ч.-Ж., в которой параметры потока не зависят от поперечной координаты, в рассматриваемом случае законы сохранения включают в себя интегралы по сечению трубы от зависящих от P , T , $u_{r=0}$, u_0 , $C_{r=0}^O$ и r функций. Поскольку по мере движения смеси вниз по потоку в газ испаряется жидкость, законы сохранения включают “массовую координату” $\eta = \Pi / S \cdot \int_0^x \tilde{m} dx$, где Π и S – периметр и площадь поперечного сечения трубы, $\tilde{m}$ – скорость массоподачи горючего с единицы поверхности пленки. Путем дифференцирования по η и алгебраических преобразований получено:

$$(u_{r=0}^2 - \hat{c}^2) \frac{du_{r=0}}{d\eta} = F.$$

Величины $\hat{c}$, F также представляют собой интегралы по сечению трубы от зависящих от P , T , $u_{r=0}$, u_0 , $C_{r=0}^O$ и r функций. Отсюда следуют уравнения

$$u_{r=0} = \hat{c},$$

$$F = 0.$$

Эти уравнения соответствуют плоскости Ч.-Ж.: одномерному аналогу неплоской поверхности Ч.-Ж. в неоднородном по сечению трубы потоке за фронтом волны газопленочной детонации. Величина $\hat{c}$ может трактоваться как кажущаяся скорость звука в канале с переменной по сечению трубы истинной скоростью звука. Если все параметры смеси положить постоянными по сечению трубы, формула для расчета $\hat{c}$ переходит в формулу для вычисления химически равновесной скорости звука в газе с постоянными по пространству параметрами, полученную в нашей статье [1] в рамках модели НФ и представленную выше в настоящей Главе (пункт 1.2.2).

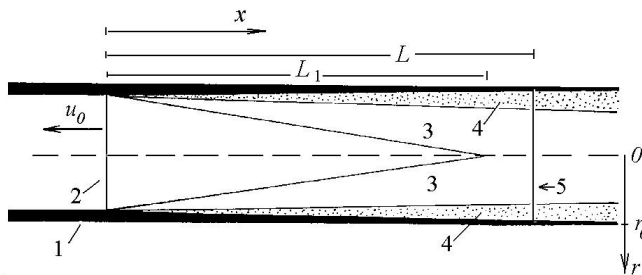


Рисунок 1.8. Схема детонационной волны в системе пленка жидкости – газ.

1 – пленка жидкого горючего, 2 – передний ударный фронт, 3, 4 – области горения, 4 – двухфазная смесь реагирующего газа с микрочастицами сажи, 5 – плоскость Ч.-Ж. (одномерный аналог неплоской поверхности Ч.-Ж.).

Полученная замкнутая система алгебраических уравнений позволяет определить скорость детонации, а также следующие параметры потока в плоскости Ч.-Ж.: давление, температуру газа, $u_{r=0}$, $C_{r=0}^O$ и η . В свою очередь, это позволяет построить распределение остальных параметров потока по сечению трубы в плоскости Ч.-Ж. Для смеси жидкого ДЭЦГ с кислородом при $P_0 = 1$ атм и $T_0 = 293$ К получено: $u_0 = 1876$ м/с, давление и температура газа в плоскости Ч.-Ж. равны 30.7 атм и 3191 К. Распределение остальных параметров потока в плоскости Ч.-Ж. представлено на рисунке 1.9. При $0 \leq r < r_2$ и $r_2 < r \leq r_0$ имеется соответственно избыток и недостаток кислорода по сравнению со стехиометрическим соотношением между

горючим и окислителем соответственно. Рассчитанная скорость детонации и давление в плоскости Ч.-Ж. удовлетворительно соответствуют экспериментам.

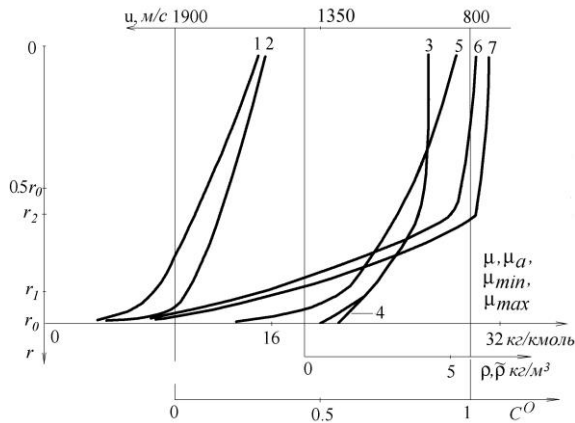


Рисунок 1.9. Распределение параметров потока в плоскости Ч.-Ж. волны газокapельной детонации. Смесь: жидкий ДЭЦГ – O_2 , $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 293$ К.

1 - μ_a ; 2 - μ_{min} ; 3 - ρ ; 4 - плотность двухфазной смеси газа и сажи $\tilde{\rho}$; 5 - C^O , u; 6 - μ , 7 - μ_{max} .
При $r = r_0$ $\mu_{min} = \mu_a = 1$ кг/кмоль, $\mu_{max} = 2$ кг/кмоль, $C^O_{r=r_0} = 0$, $u = u_0 = 1876$ м/с.

Из рисунка 1.9 видно, что молярная масса газа по сечению трубы меняется на порядок, а в области $r_1 < r \leq r_0$ ($r_1 \approx 0.9r_0$) присутствует сажа. Учет столь сильного изменения молярной массы газа и образования в продуктах реакции частиц сажи был бы невозможен в рамках существовавшей практики моделирования газопленочной детонации, без использования предложенной нами модели химического равновесия в двухфазной смеси газа с частицами и построенного на ее основе алгоритма качественного описания химического равновесия в смеси газа и сажи (пункт 1.2.6 настоящей Главы).

1.3. Модели химической кинетики детонационного горения газовых смесей

В настоящем разделе изложены разработанные автором настоящей Диссертации приведенные модели химической кинетики детонационного сгорания широкого диапазона газовых смесей, состоящих как из одного, так и из нескольких горючих. Предлагаемые модели взаимосвязаны, поскольку все они основаны на приведенной модели кинетики [125, 126], модели химического равновесия НЗ+ и общих базовых принципах, положенных в их основу (двустадийность, замена сложных химических процессов во время периода индукции брутто-реакцией и т.д.).

Все предложенные модели кинетики позволяют с высокой точностью рассчитывать параметры волны Чепмена-Жуге.

Из всех предложенных нами моделей кинетики к настоящему моменту времени только модели для метана и синтез-газа (смесь CO и H_2) верифицированы на численных двумерных расчетах параметров и структуры многофронтной детонационной волны. Это не является недостатком данной Диссертационной работы, поскольку численное неодномерное моделирование волн газовой детонации, являющееся отдельной и серьезной областью науки о детонации, не входит в научную специализацию автора. Остальные предложенные нами модели кинетики ждут своего часа, и верификация по крайней мере части из них на численных двумерных расчетах параметров и структуры многофронтной детонационной волны – лишь вопрос времени.

1.3.1. Модель кинетики детонационного горения метана

Сформулируем приведенную двустадийную модель химической кинетики детонационного сгорания метановых смесей. Первая стадия – период индукции, вторая – зона основного тепловыделения. За основу возьмем модель химической кинетики детонационного сгорания водородо-кислородных смесей [125] и ее подправленный в соответствии со вторым началом термодинамики вариант [126], включающую в себя дифференциальное уравнение (1.29) и формулу (1.31). Отметим, что эта модель не может быть использована напрямую, без необходимой модификации, для моделирования детонационного сгорания метановых смесей. Например, потому, что в ее рамках рассматриваются не более чем трехатомные смеси с близкими друг другу энергиями диссоциации молекул. Напротив, метан является пятиатомным, а энергии диссоциации молекул, составляющих продукты разложения и горения метана сильно отличаются друг от друга. Например, энергия диссоциации CH_3 на CH_2 и H равна 83732 кал/моль, что сильно отличается от близких друг другу энергий диссоциации компонент, составляющих водородо-кислородные смеси [198]. Кроме того, во время периода индукции детонационного сгорания углеводородов происходит их разложение [219], что также не учитывается кинетической моделью [125, 126], в рамках которой во время периода индукции химических превращений не происходит.

Рассмотрим метаносодержащую газовую смесь вида:

$$\sum_i \tilde{a}_i \tilde{A}_i = a_1 CH_4 + a_3 O_2 + a_4 N_2 + a_5 Ar + a_6 H_2O, \quad \tilde{a}_1 \leq 2\tilde{a}_3. \quad (1.59)$$

Без ограничения общности положим $\tilde{a}_1 = 1$. Тогда условие $\tilde{a}_1 \leq 2\tilde{a}_3$ переходит в условие: $1 \leq 2\tilde{a}_3$. При формулировании модели кинетики для рассматриваемой метановой смеси (1.59) мы будем полагать, что в любой момент времени газовая смесь может включать только следующие компоненты: CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , H_2 , O_2 , OH , H и O .

Сделаем расчет термодинамических параметров метановой смеси в начальном состоянии.

Суммарное число компонент $\tilde{N}$ смеси (1.59) и ее суммарная масса M равны:

$$\tilde{N} = \sum_{i=1}^6 \tilde{a}_i,$$

$$M = \mu_C + (4 + 2\tilde{a}_6)\mu_H + (2\tilde{a}_3 + \tilde{a}_6)\mu_O + 2\tilde{a}_4\mu_N + \tilde{a}_5\mu_{Ar}.$$

Соответственно, ее молярная масса в начальном состоянии равна:

$$\mu_0 = M / \tilde{N}.$$

Отметим, что формула для расчета термодинамической части внутренней энергии (1.31) выведена для смесей, состоящих не более, чем из трехатомных молекул. Но ее можно использовать и для смесей, содержащих более чем трехатомные молекулы. По крайней мере, если массовая доля таких молекул невелика. Например, в стехиометрической смеси CH_4 с воздухом массовая доля четырехатомного горючего составляет лишь 5.5%. В процессе разложения метана во время периода индукции его массовая доля становится еще меньше, уменьшаясь до нуля, после чего смесь состоит не более, чем из трехатомных молекул.

В соответствии с (1.31), суммарная внутренняя энергия и ее термодинамическая часть в начальном состоянии равны:

$$U_0 = U_{ch_0} + U_{therm_0},$$

$$U_{therm_0} = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\mu_0}{\mu_a} + 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu_0}{\mu_a} - 1 \right) \frac{\theta / T_0}{e^{\theta / T_0} - 1} \right] \frac{RT_0}{\mu_0}.$$

Начальный химический состав смеси известен. Поэтому

$$U_{ch_0} = (\tilde{D}_{CH_4} + \tilde{a}_3 \tilde{D}_{O_2} + \tilde{a}_6 \tilde{D}_{H_2O}) / M.$$

Проведем расчет периода индукции. Заменим реальные многостадийные процессы, проходящие во время периода индукции, некоторой *брутто*-реакцией, которую выберем на основании следующих общих соображений.

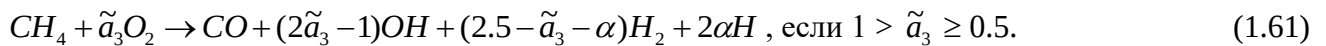
Примем во внимание, что рост температуры (и, соответственно, суммарное тепловыделение химических реакций) к моменту окончания периода индукции невелик. Поэтому *брутто*-реакцию выберем таким образом, чтобы ее тепловой эффект был много меньше максимально возможного теплового эффекта, соответствующего полной рекомбинации продуктов реакции с образованием молекул CO_2 и H_2O . Отметим, что при выполнении этого

условия тепловой эффект *брутто*-реакции будет много меньше и теплового эффекта в точке Чепмена-Жуге.

Учтем, далее, что во время периода индукции происходят химические реакции, связанные с появлением и ростом количества активных центров и развалом тяжелых молекул. В нашем случае тяжелыми молекулами являются молекулы метана. В этой связи будем полагать, что в течении периода индукции все молекулы метана разлагаются с образованием молекул CO . Отметим, что предлагаемое здесь описание химических превращений во время периода индукции не противоречит работе [219], в которой показано, что детонационное сгорание углеводородов во время периода индукции происходит в некоторой последовательности. Молекулы углеводородов частично окисляются с образованием CO и H_2 , которые слабо расходуются до тех пор, пока все молекулы углеводородов не исчезнут.

Полагаем, далее, что во время периода индукции молекулы H_2O , изначально присутствующие в смеси (1.59), не разлагаются и в химических реакциях с другими молекулами не участвуют. Естественно, инертные разбавители N_2 и Ar и в зоне индукции, и в зоне основного тепловыделения в химических превращениях участия не принимают.

В соответствии с вышесказанным полагаем, что за время периода индукции все молекулы метана рано или поздно испытают химическое превращение, *брутто*-реакция которого имеет вид:



Реакция (1.60) соответствует такому количеству кислорода, которого хватает на окисление всего C до CO_2 . Реакция (1.61) имеет место в смесях, в которых кислорода хватает для окисления всего C до CO , но не хватает для окисления всего C до CO_2 . Если в смеси изначально присутствуют молекулы H_2O , то полагаем, что они во время периода индукции химических превращений не претерпевают. Это относится и к инертным разбавителям N_2 и Ar . Величина α подбирается из условия малости теплового эффекта *брутто*-реакции по сравнению с максимально возможным тепловым эффектом. Естественно, должно выполняться условие:

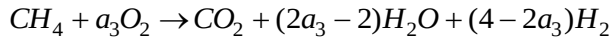
$$(2.5 - \tilde{a}_3 - \alpha) \geq 0.$$

Рассчитаем тепловой эффект Q_τ в момент окончания периода индукции, соответствующего *брутто*-реакции (1.60). Сравним его с максимально возможным тепловым эффектом Q_{max} химической реакции в смеси $CH_4 + a_3 O_2$. В соответствии с (1.60)

$$Q_{\tau} = -(\tilde{D}_{OH} + 1.5\tilde{D}_{H_2} - \tilde{D}_{CH_4} - \tilde{D}_{O_2}) =$$

$$= 101360 + 1.5 \cdot 103264 - 136328 - 117973 = 1955 \text{ кал/моль.}$$

При $1 \leq \tilde{a}_3 < 2$ максимально возможный тепловой эффект в смеси $CH_4 + \tilde{a}_3 O_2$ соответствует реакции



и равен

$$Q_{\max} = -[\tilde{D}_{CO_2} + (2\tilde{a}_3 - 2)\tilde{D}_{H_2O} + (4 - 2\tilde{a}_3)\tilde{D}_{H_2} - \tilde{D}_{CH_4} - \tilde{a}_3\tilde{D}_{O_2}] =$$

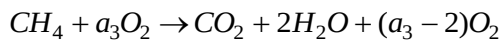
$$= -[\tilde{D}_{CO_2} - 2\tilde{D}_{H_2O} + 4\tilde{D}_{H_2} - \tilde{D}_{CH_4} + \tilde{a}_3(2\tilde{D}_{H_2O} - 2\tilde{D}_{H_2} - \tilde{D}_{O_2})] =$$

$$= (-36241 + \tilde{a}_3 \cdot 114221) \text{ кал/моль.}$$

Видно, что даже минимальное значение $Q_{\max} = 77980$ кал/моль (при $\tilde{a}_3 = 1$) много больше Q_{τ} :

$$Q_{\tau}/Q_{\max} = 1955/77980 = 0.025.$$

При $2 \leq \tilde{a}_3$ максимально возможный тепловой эффект в смеси $CH_4 + \tilde{a}_3 O_2$ соответствует реакции



и равен

$$Q_{\max} = -[\tilde{D}_{CO_2} + 2\tilde{D}_{H_2O} + (\tilde{a}_3 - 2)\tilde{D}_{O_2} - \tilde{D}_{CH_4} - \tilde{a}_3\tilde{D}_{O_2}] =$$

$$= -[\tilde{D}_{CO_2} + 2\tilde{D}_{H_2O} - 2\tilde{D}_{O_2} - \tilde{D}_{CH_4}] = 192201 \text{ кал/моль.}$$

Видно, что $Q_{\tau} \ll Q_{\max}$.

Рассмотрим случай $1 > \tilde{a}_3 \geq 0.5$. Тепловой эффект для реакции (1.61) в кал/моль равен:

$$Q_{\tau} = -[(2\tilde{a}_3 - 1)\tilde{D}_{OH} + (2.5 - \tilde{a}_3 - \alpha)\tilde{D}_{H_2} - \tilde{D}_{CH_4} - \tilde{a}_3\tilde{D}_{O_2}] = -[-\tilde{D}_{OH} + 2.5\tilde{D}_{H_2} - \tilde{D}_{CH_4} +$$

$$+ \tilde{a}_3(2\tilde{D}_{OH} - \tilde{D}_{H_2} - \tilde{D}_{O_2}) - \alpha\tilde{D}_{H_2}] = (20472 - \tilde{a}_3 \cdot 18517 - \alpha \cdot 103264).$$

Максимально возможный тепловой эффект соответствует реакции



и равен (в кал/моль)

$$Q_{\max} = -[(2\tilde{a}_3 - 1)\tilde{D}_{CO_2} + 2\tilde{D}_{H_2} - \tilde{D}_{CH_4} - \tilde{a}_3\tilde{D}_{O_2}] = \\ = -[-\tilde{D}_{CH_4} - \tilde{D}_{CO_2} + 2\tilde{D}_{H_2} + \tilde{a}_3(2\tilde{D}_{CO_2} - \tilde{D}_{CO_2})] = (-55553 + \tilde{a}_3 \cdot 133533).$$

Сделаем расчет величин $Q_{\max}$ и Q_{τ} для различных $\tilde{a}_3$. Результаты расчета представлены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2. Сравнение теплового эффекта в конце периода индукции с максимально возможным тепловым эффектом.

$\tilde{a}_3$	$Q_{\max}$, кал/моль	Q_{τ} , кал/моль
0.5	11213.5	11213.5 - $\alpha \cdot 103264$
0.6	24566.8	9361.8 - $\alpha \cdot 103264$
0.7	37920.1	7510.1 - $\alpha \cdot 103264$
0.8	51273.4	5658.1 - $\alpha \cdot 103264$
0.9	64626.7	3806.7 - $\alpha \cdot 103264$
1	77980	1955 - $\alpha \cdot 103264$

Видно, что для $\tilde{a}_3 \geq 0.8$ тепловыделение в зоне индукции существенно меньше максимально возможного тепловыделения ($Q_{\tau} \leq 0.11Q_{\max}$) даже при $\alpha = 0$. Поэтому для таких смесей будем полагать $\alpha = 0$. При величине $\tilde{a}_3$, равной 0.7, 0.6 и 0.5, условие $Q_{\tau} \leq 0.1Q_{\max}$ выполняется при значениях коэффициента α , равных 0.098, 0.067 и 0.036 соответственно.

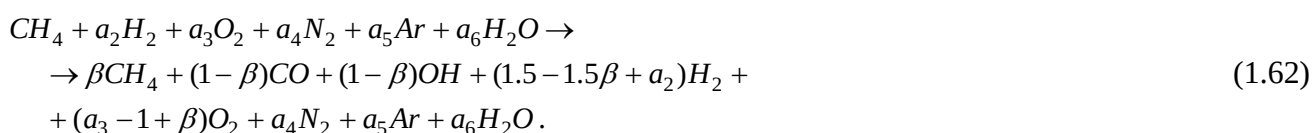
Нетрудно убедиться, что для рассматриваемых величин $\tilde{a}_3$ и α условие:

$$2.5 - \tilde{a}_3 - \alpha \geq 0$$

выполняется.

Пусть β – доля молекул метана, не претерпевших химическое превращение к некоторому моменту времени t . Величина β монотонно убывает по мере движения смеси по зоне индукции: $\beta = 1$ при $t = 0$, $\beta = 0$ в момент окончания периода индукции. В соответствии с вышеизложенным, химический состав газа в течении периода индукции испытывает следующие химические превращения.

При $\tilde{a}_3 \geq 1$

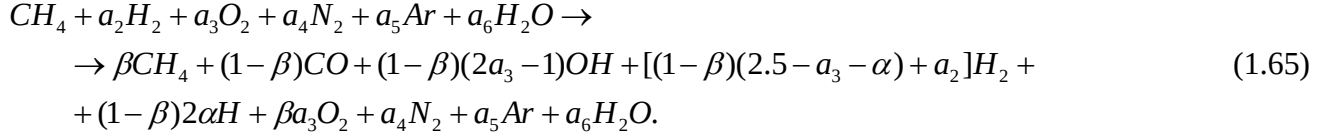


Химическая часть внутренней энергии и молярная масса газа в зоне индукции равны:

$$\bar{U}_{ch} = [\beta \tilde{D}_{CH_4} + (1 - \beta) \tilde{D}_{OH} + (1.5 - 1.5\beta + a_2) \tilde{D}_{H_2} + (a_3 - 1 + \beta) \tilde{D}_{O_2} + a_6 \tilde{D}_{H_2O}] / M, \quad (1.63)$$

$$\bar{\mu} = M / (2.5 - 1.5\beta + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6). \quad (1.64)$$

При $1 > a_3 \geq 0.5$



Химическая часть внутренней энергии и молярная масса газа при этом вычисляются по формулам:

$$\begin{aligned} \bar{U}_{ch} = [\beta \tilde{D}_{CH_4} + (1 - \beta)(2a_3 - 1) \tilde{D}_{OH} + [(1 - \beta)(2.5 - a_3 - \alpha) + a_2] \tilde{D}_{H_2} + \\ + \beta a_3 \tilde{D}_{O_2} + a_6 \tilde{D}_{H_2O}] / M, \end{aligned} \quad (1.66)$$

$$\bar{\mu} = M / (a_3 - 1.5\beta + 2.5 + a_2 + \alpha(1 - \beta) + a_4 + a_5 + a_6). \quad (1.67)$$

В обоих случаях внутренняя энергия и ее термодинамическая часть равны:

$$\bar{U} = \bar{U}_{ch} + \bar{U}_{therm}, \quad (1.68)$$

$$\bar{U}_{therm} = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\bar{\mu}}{\mu_a} + 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\bar{\mu}}{\mu_a} - 1 \right) \frac{\theta / \bar{T}}{e^{\theta / \bar{T}} - 1} \right] \frac{R \bar{T}}{\bar{\mu}}. \quad (1.69)$$

В многофронтовых детонационных волнах параметры газовой смеси во время периода индукции переменны во времени и пространстве. Для того, чтобы рассчитать величину периода индукции, если параметры газовой смеси переменны, воспользуемся следующим алгоритмом, широко используемым при численном моделировании параметров и структуры газовой детонации. Вычислим параметр индукции Y по формуле [220]:

$$Y(t) = \int_0^t \frac{dt}{\tau_i}, \quad (1.70)$$

где τ_i – период индукции при постоянных параметрах. Константы Аррениусовской формулы для расчета τ_i полагаются известными. В начале периода индукции $t = 0$, $Y = 0$. Величина периода индукции определяется из условия: $Y = 1$ при $t = \tau$.

Отметим, что величина β влияет лишь на профили параметров волны в зоне индукции. А скорость волны, параметры потока в точке Чепмена-Жуге и зона основного тепловыделения от β не зависят. Поэтому, при выполнении указанных выше условий на величину β , конкретный

вид формулы для ее вычисления влияет на профили параметров волны в зоне индукции лишь количественно. То есть в рамках нашей модели конкретный вид формулы для вычисления β принципиального значения не имеет. Кроме того, как правило, скорость химического превращения в конце периода индукции ускоряется. В этой связи представляется разумным выбрать такую формулу для вычисления β , чтобы она удовлетворяла указанным условиям, а скорость ее уменьшения росла по мере движения смеси в зоне индукции. Например, можно воспользоваться следующими формулами:

$$\beta = 1 - Y^n, n \geq 1 \quad (1.71)$$

и

$$\beta = \frac{e^n - e^{nY}}{e^n - 1}, n \geq 1. \quad (1.72)$$

Поскольку химический состав смеси во время периода индукции известен, с помощью соответствующих термодинамических таблиц (например, таблиц [198]) не представляет труда рассчитать химически “замороженные” теплоемкости газовой смеси при постоянном объеме и давлении и показатель “замороженной” адиабаты. Для этих целей можно воспользоваться и формулами (1.34), (1.36), (1.39), положив производные μ_ρ, μ_T, U_μ нулю.

Приняв $\beta = 0$, из формул (1.63), (1.64), (1.66)-(1.69) получим значения $\bar{\mu}_*, \bar{U}_*, \bar{U}_{therm}, \bar{U}_{chem}$ в момент окончания периода индукции.

К моменту окончания периода индукции рассматриваемая смесь является не более, чем трехатомной и все предположения модели [125] для нее начинают полностью выполняются. Соответственно, в зоне основного тепловыделения появляется возможность использовать кинетическое уравнение (1.29), а если смесь приходит в состояние химического равновесия, то и алгебраические формулы (1.30), (1.40), (1.34), (1.36), (1.39) для расчета термодинамических параметров смеси в состоянии химического равновесия.

Опишем зону основного тепловыделения. В зоне основного тепловыделения (при $t \geq \tau$) молярная масса газа вычисляется путем интегрирования дифференциального уравнения (1.29):

$$\frac{d\hat{\mu}}{dt} = 4K_+ \frac{\hat{\rho}}{\hat{\mu}} \left(1 - \frac{\hat{\mu}}{\hat{\mu}_{\max}}\right)^2 - A\hat{T}^{3/4} (1 - e^{-\theta/\hat{T}})^{3/2} \hat{\rho} \left(\frac{\hat{\mu}}{\hat{\mu}_{\min}} - 1\right) e^{-E/R\hat{T}} \quad (1.73)$$

с начальным условием: $\hat{\mu} = \bar{\mu}_*$ при $t = t_*$.

В соответствии с (1.31), полная внутренняя энергия и ее термодинамическая часть равны:

$$\hat{U} = \hat{U}_{ch} + \hat{U}_{therm}, \quad (1.74)$$

$$\hat{U}_{therm} = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\hat{\mu}}{\mu_a} + 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\hat{\mu}}{\mu_a} - 1 \right) \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \frac{\hat{RT}}{\hat{\mu}}. \quad (1.75)$$

Отметим, что внутри как зоны индукции, так и в зоне основного тепловыделения, величины μ , U_{therm} и U_{ch} рассчитываются непрерывным образом. При переходе из первой стадии реакции во вторую разрывов в значениях величин μ и U_{therm} так же не происходит. Отсутствие разрыва в вычислении U_{therm} связано с тем, что и в зоне индукции, и в зоне основного тепловыделения, она вычисляется по единообразной формуле с одними и теми же константами. Отсутствие разрыва в расчете μ обусловлено тем, что интегрирование дифференциального уравнения для ее расчета в зоне основного тепловыделения имеет своим начальным условием величину молярной массы, насчитываемой в конце зоны индукции. Для непрерывного расчета внутренней энергии рассматриваемой смеси необходимо, наряду с непрерывностью U_{therm} , обеспечить и непрерывность U_{ch} .

Для расчета химической части внутренней энергии газовой смеси в любой момент времени после истечения периода индукции воспользуемся приближенной формулой (1.2):

$$\hat{U}_{ch} = E \left(\frac{1}{\hat{\mu}} - \frac{1}{\mu_{min}} \right). \quad (1.76)$$

Но прежде, чем быть использованной, она нуждается в небольшой корректировке. Дело в том, что в рамках предлагаемой модели кинетики, в момент окончания периода индукции химический состав смеси (стехиометрические коэффициенты $\bar{a}_{i*}$) и химическая часть внутренней энергии

$$\bar{U}_{ch*} = \sum_i \bar{a}_{i*} \tilde{D}_i / M \quad (1.77)$$

известны точно (см. (1.62), (1.63) и (1.65), (1.66) при $\beta = 0$). В то же время, формула (1.76), также позволяющая рассчитать $\bar{U}_{ch*}$, является приближенной. Она дает:

$$\bar{U}_{ch*} = E \left(\frac{1}{\bar{\mu}_*} - \frac{1}{\mu_{min}} \right).$$

То есть для того, чтобы в рамках предлагаемой модели кинетики расчет химической части внутренней энергии при переходе от зоны индукции к зоне основного тепловыделения был

непрерывным, две последних формулы нуждаются в согласовании между собой. Это согласование можно обеспечить прибавлением к формуле (1.76) добавки Δ :

$$\Delta = \sum_i \bar{a}_i \tilde{D}_i / M - E \left(\frac{1}{\bar{\mu}_*} - \frac{1}{\mu_{\min}} \right), \quad (1.78)$$

где $\bar{\mu}_*$ определяется по формулам (1.64), (1.67) при $\beta = 0$. В результате, формула для вычисления химической части внутренней энергии в зоне основного тепловыделения будет иметь вид

$$\hat{U}_{ch} = E \left(\frac{1}{\hat{\mu}} - \frac{1}{\mu_{\min}} \right) + \Delta. \quad (1.79)$$

При $\mu = \bar{\mu}_*$ эта формула перейдет в (1.77). Таким образом, искомое согласование обеспечено. С другой стороны, введение добавки Δ в виде (1.78), приводящее к согласованию формул для вычисления химической части внутренней энергии при $\mu = \bar{\mu}_*$, приводит к рассогласованию модели кинетики при $\mu = \mu_{\max}$. Действительно, в рамках предлагаемой модели кинетики формула (1.79) при $\hat{\mu} = \mu_{\max}$ должна давать величину

$$U_{ch_r} = E \left(\frac{1}{\mu_{\max}} - \frac{1}{\mu_{\min}} \right).$$

То есть второе слагаемое в (1.79) при $\mu = \mu_{\max}$ должно равняться нулю.

Дополнительно отметим, что в рамках модели НЗ+, позволяющей с высокой точностью рассчитывать параметры волны Чепмена-Жуге, химическая часть внутренней энергии рассчитывается по формуле (1.2). Поэтому положим, что предлагаемая нами формула для вычисления внутренней энергии (1.79) и формула (1.2) дают одно и то же значение при $\mu = \mu_{C-J}$. Принимая изложенные выше соображения (непрерывность химической части внутренней энергии, согласование (1.79) с предельно рекомбинированным состоянием и состоянием Чепмена-Жуге), наложим на второе слагаемое в (1.79) следующее условие: при изменении $\hat{\mu}$ от $\bar{\mu}_*$ до μ_{C-J} , оно должно уменьшаться от 1 до 0, после чего, при увеличении молярной массы от μ_{C-J} до $\mu_{\max}$, должно оставаться равным нулю.

Одним из возможных способов это обеспечить является умножение величины Δ на множитель ψ :

$$\hat{U}_{ch} = E\left(\frac{1}{\hat{\mu}} - \frac{1}{\mu_{\min}}\right) + \Delta \cdot \psi, \quad (1.80)$$

который имеет вид:

$$\psi = \frac{\frac{1}{\mu_{C.-J.}} - \frac{1}{\hat{\mu}}}{\frac{1}{\mu_{C.-J.}} - \frac{1}{\bar{\mu}_*}} \text{ при } \bar{\mu}_* \leq \hat{\mu} \leq \mu_{C.-J.}, \quad \psi = 0 \text{ при } \mu_{C.-J.} \leq \hat{\mu} \leq \mu_{\max}.$$

При таком выборе величины ψ формула (1.80) обеспечивает непрерывное изменение химической части внутренней энергии при переходе от зоны индукции к зоне основного тепловыделения.

Показатель замороженной адиабаты можно рассчитать по формуле (1.39), положив молярную массу газа постоянной, производные μ_ρ, μ_T, U_μ нулю, а U_T определить по (1.42), (1.44).

Отметим, что, вообще говоря, формула для вычисления U_{therm} (1.31) выведена для смесей, содержащих не более, чем трехатомные молекулы. Тем не менее, ее вполне можно использовать и в рамках предлагаемой модели кинетики для расчета термодинамической части внутренней энергии метановой смеси. По крайней мере, для смесей, в которых массовая доля горючего невелика (остальные компоненты газовой смеси состоят не более, чем из трех атомов). Например, в стехиометрической метано-воздушной смеси массовая доля горючего составляет лишь 5.5%. Более того, в процессе разложения углеводорода во время периода индукции массовая доля горючего становится еще меньше, уменьшаясь до нуля, после чего смесь состоит не более, чем из трехатомных молекул.

Чтобы рассчитать “замороженные” теплоемкости газовой смеси при постоянном объеме и давлении и показатель “замороженной” адиабаты, можно воспользоваться формулами (1.34), (1.36), (1.39), положив производные μ_ρ, μ_T, U_μ нулю, а U_T вычислить по (1.42), (1.44).

При приближении к состоянию химического равновесия предлагаемая модель химической кинетики переходит в модель химического равновесия НЗ+.

Опишем алгоритм расчета констант рассматриваемой модели кинетики.

Суммарное число атомов C, H, O, N и Ar в смеси (1.59) равно:

$$\tilde{n}_1 = 1, \quad \tilde{n}_2 = 4 + 2a_2 + 2\tilde{a}_6, \quad \tilde{n}_3 = 2\tilde{a}_3 + \tilde{a}_6, \quad \tilde{n}_4 = 2\tilde{a}_4, \quad \tilde{n}_5 = \tilde{a}_5. \quad (1.81)$$

Используя эти величины, по формулам (1.4)-(1.17) легко определить параметры $\mu_a, \mu_{\min}, \mu_{\max}$.

Алгоритм расчета константы E описан выше. Для стехиометрической метано-воздушной смеси из формулы (1.28) получим: $E = 112895$ кал/моль.

Для стехиометрической метано-воздушной смеси плотность, температура и молярная масса химически равновесного газа в плоскости Чепмена-Жуге равны: $\rho = 2.05 \cdot 10^{-3}$ г/см³, $T = 2780$ К и $\mu = 27.18$ г/моль [117]. В соответствии с моделью H_3^+ подставляем эти величины (совместно с $\theta = 3500$ К, $K_+ = 0.6 \cdot 10^{15}$ см⁶/(моль²·с) и соответствующими величинами E , μ_{min} и μ_{max}) в (1.30), получим $A = 6.05 \cdot 10^{15}$ см³/(моль·с·К^{3/4}).

Для демонстрации возможностей предложенной нами приведенной модели химической кинетики А.В. Троцюком были проведены численные расчеты параметров и многофронтной структуры детонационной волны в стехиометрических метано-воздушной и метано-кислородной смесях, а также в богатой метано-воздушной смеси вблизи верхнего концентрационного предела детонации (коэффициент избытка топлива равен 1,5) при $P_0 = 1$ атм и $T_0 = 298.15$ К (см. наши работы [75, 77] и [105]). Динамика сжимаемой смеси описывалась двумерными нестационарными уравнениями Эйлера. Химические превращения описывались по изложенной выше приведенной модели кинетики. Величина β рассчитывалась по формуле (1.71) при $n = 1$. Период индукции химической реакции вычислялся по хорошо известной формуле Р.И. Солоухина, базирующейся на экспериментальных данных [221], которая рекомендована в работах [200, 222] для использования в оценках величины размера детонационной ячейки по общепринятой аналитической формуле Васильева-Николаева, представленной в [183].

В рассматриваемых расчетах [75, 77, 104] получена нерегулярная ячеистая структура детонационной волны со всеми основными ее особенностями, наблюдаемыми в эксперименте (см., например, [223-225]). А именно, хаотическим несогласованным движением основных поперечных волн, многочисленными вторичными (третичными и т.д.) поперечными волнами, составляющими иерархию уменьшающихся по размерам возмущений лидирующего ударного фронта волны, «тонкой» (многофронтной) структурой как основных, так и вторичных поперечных волн, наличием значительных областей непрореагировавшего газа за фронтом волны. Хорошее соответствие расчетов нерегулярной структуры волны известным экспериментальным данным свидетельствует о том, что предложенная модель кинетики адекватно отражает все основные особенности химической реакции детонационного сгорания метана.

Сравнение поперечного размера детонационной ячейки, полученное в наших расчетах [75, 77] с экспериментальными данными для стехиометрической метано-воздушной смеси приведено в Таблице 1.3. Видно, что соответствие расчета и эксперимента очень хорошее. В обсуждаемых расчетах [75, 77, 106] получено, что размер детонационной ячейки в

стехиометрической метано-воздушной смеси равен 33 ± 3 см. Эта величина находится в хорошем соответствии с имеющимися экспериментальными данными [200, 222, 226-228].

Таблица 1.3. Соответствие поперечного размера деионационной ячейки, полученного в расчетах с использованием предлагаемой модели детонационного сгорания метана, с экспериментальными данными. Смесь $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2)$. $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 298.15$ К.

	Поперечный размер ячейки см
Расчет размера детонационной ячейки с использованием предложенной обобщенной модели химической кинетики детонационного сгорания метана	33 ± 3 [75]
	34 ± 1 [77]
Экспериментальные данные	31.4 [200]
	31.4 [222]
	31 ± 5 [226]
	28 ± 3 [227]
	33 [228]

Поперечный размер ячейки в стехиометрической метано-кислородной смеси получился равным $0.3 \div 0.35$ см, что также хорошо соответствует эксперименту [121, 200, 222]. Рассчитанный размер ячейки в переобогащенной горючим метано-воздушной смеси с коэффициентом избытка горючего 1.5, получился равным $45 \div 50$ см [106]). Соответствующих экспериментов для таких смесей нет. Аналитическая формула Васильева-Николаева для размера ячейки [183] для этой смеси дает 38 см. Видно, что эти результаты коррелируют между собой.

А.В. Троцюком был проведен расчет параметров детонационной волны в стехиометрической метано-воздушной смеси и для $n = 2$ в формуле (1.71) [75]. Получено, что $D = 1840$ м/с. Это значение практически не отличается от величины $D = 1847$ м/с, рассчитанной при $n = 1$ [75]. Рассчитанные размеры детонационной ячейки при $n = 1$ и $n = 2$ также практически не отличаются друг от друга (разница составляет менее 1%). Скорость волны Чепмена-Жуге, полученная с учетом детальных уравнений химического равновесия [117], равна 1801 м/с. То есть двумерный расчет, использующий предложенную нами приведенную кинетическую модель, дает практически такую же среднюю скорость распространения детонационной волны, что и [117].

Предложенная модель химической кинетики детонационного сгорания метана была использована и в нашей работе [73] для расчета параметров и одномерной структуры стационарной детонационной волны в стехиометрических, бедных и богатых окислителем (по

сравнению со стехиометрией) метано-воздушных и метано-кислородных смесях. Параметр β рассчитывался по формуле (1.72), $n = 1$.

Как отмечено выше, предлагаемая модель кинетики в случаях, когда смесь становится химически равновесной, переходит в модель химического равновесия НЗ+, имеющую высокую точность. Соответственно, и предлагаемая кинетическая модель имеет высокую точность при описании химического равновесия. Естественно, это демонстрируют и наши расчеты параметров волны Чепмена-Жуге в рассматриваемой стехиометрической метано-кислородной смеси при $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 298$ К [75], выполненные с использованием модели НЗ+, в которую переходит предлагаемая нами модель химической кинетики при описании химического равновесия. Соответствующие системы уравнений (смесь в плоскости Чепмена-Жуге полагается химически равновесной) и за передним ударным фронтом приведены в нашей работе [32]. Сравнение полученных результатов с аналогичными результатами, полученными с использованием детальных уравнений химического равновесия [117], приведено в Таблице 1.4. Видна высокая точность расчетов, выполненных с использованием предложенной приведенной модели кинетики.

Таблица 1.4. Сравнение параметров волны Чепмена-Жуге, рассчитанных с использованием предложенной модели кинетики и детальных уравнений химического равновесия. Стехиометрическая смесь метана с кислородом. $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 298$ К

Параметры в точке Чепмена-Жуге						
	D , м/с	$T_{C.-J.}$, К	$P_{C.-J.}$, атм	$\rho_{C.-J.}$, г/см ³	$\gamma_{C.-J.}$,	$\mu_{C.-J.}$, г/моль
Расчет с использованием предложенной модели кинетики [75]	2429	3692	30.07	$2.008 \cdot 10^{-3}$	1.130	20.24
Расчет с использованием детальных уравнений химического равновесия [117]	2391	3726	29.33	$2.020 \cdot 10^{-3}$	1.131	21.07

Параметры пика Неймана.				
	T_{SW} , К	P_{SW} , атм	ρ_{SW} , г/см ³	γ_{SW}
Расчет с использованием предложенной модели кинетики [75]	1952	56.82	$9.325 \cdot 10^{-3}$	1.175
Расчет с использованием детальных уравнений химического равновесия [117]	1903	55.42	$9.462 \cdot 10^{-3}$	1.174

Попытаемся понять, почему размер детонационной ячейки, полученный в представленных здесь расчетах, столь хорошо соответствует эксперименту. Согласно модели Васильева-

Николаева (см. [183]), размер детонационной ячейки зависит от длительности периода индукции, скорости детонации, энергии активации в формуле Аррениуса для расчета периода индукции, и температуры в пике Неймана. В рамках предложенной модели кинетики параметры одномерной стационарной волны Чепмена-Жуге (включая скорость детонации и температуру в пике Неймана) вычисляются с высокой точностью (см. выше). Средняя скорость двумерной волны, полученная в расчетах, практически не отличается от скорости одномерной волны Чепмена-Жуге. Для вычисления периода индукции в модели кинетики используется верифицированная в эксперименте формула Аррениуса. Соответственно, энергия активации в этой формуле, как и длительность самого периода индукции, рассчитанная с ее помощью, соответствуют эксперименту. В зоне основного тепловыделения константы скоростей рекомбинации молекул в водородо- и углеводородо-кислородных смесях примерно (с точностью до нескольких раз) одинаковы, что, соответственно, должно обуславливать и хорошее соответствие протяженности зоны основного тепловыделения, рассчитываемой с помощью предлагаемой модели, реальности.

Суммируем достоинства представленной здесь модели детонационного горения метана. Она соответствует принципу Ле Шателье, а при описании химического равновесия – и второму началу термодинамики. Модель позволяет в любой момент времени рассчитать молярную массу и внутреннюю энергию газа, тепловыделение, теплоемкости при постоянных давлении и объеме и показатель адиабаты. Модель проста (она включает в себя явные алгебраические формулы и одно дифференциальное уравнение для описания зоны основного тепловыделения). Соответственно, она позволяет существенно сократить объем численных расчетов и упростить анализ полученных результатов по сравнению с моделями детальной химической кинетики, включающими в себя громоздкие системы жестких обыкновенных дифференциальных уравнений.

1.3.2. Модель химической кинетики детонационного сгорания углеводородного горючего

вида C_nH_m

Кратко опишем предложенную нами приведенную модель химической кинетики детонационного сгорания углеводородного горючего произвольного состава C_nH_m [94, 101].

Рассматриваются смеси вида:

$$C_nH_m + a_3O_2 + a_4N_2 + a_5Ar + a_6H_2O, \quad n \neq 0, \quad m \neq 0, \quad a_3 \geq n/2. \quad (1.82)$$

Случай $n = 1, m = 4$ соответствует предложенной нами модели кинетики для метана (см. пункт 1.3.1 настоящей Главы).

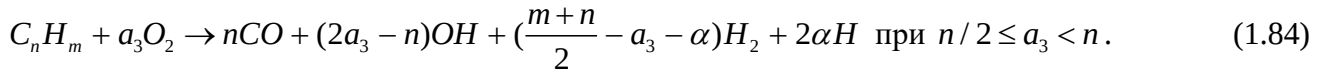
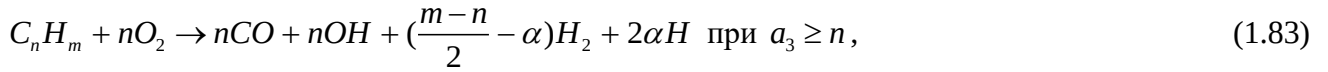
Естественно, количество углеводородных горючих с самыми разными физико-химическими свойствами и механизмами окисления огромно. И предложить какую-то одну модель кинетики детонационного сгорания, применимую для любого углеводородного горючего совершенно невозможно. Поэтому вопрос о том, можно использовать предлагаемую модель кинетики для численного моделирования детонационных процессов или нет, необходимо решать в каждом конкретном случае. Необходимые (но недостаточные!) критерии, по которым можно определить применимость предлагаемой модели, будут указаны ниже. Окончательным вердиктом о возможности ее использования будет являться хорошее соответствие результатов численного моделирования параметров и структуры детонационных волн, в котором химические превращения описываются по предлагаемой кинетической модели, с экспериментом.

Предлагаемая приведенная модель кинетики для горючего вида C_nH_m будет являться обобщением нашей модели кинетики для метана (см. пункт 1.3.1 настоящей Главы и [73, 75, 77, 85, 87]). Она также будет двустадийной. Первая стадия - период индукции, вторая - зона основного тепловыделения. Формула для вычисления τ_i полагается известной. Величина τ вычисляется по формуле (1.70).

Как и во взятой за основу приведенной модели кинетики для метана, реальные многостадийные процессы, проходящие во время периода индукции, заменяются брутто-реакцией, которая должна удовлетворять аналогичным условиям, что и соответствующая брутто-реакция для метана. Во-первых, рост температуры (и, соответственно, суммарное тепловыделение химических реакций) к моменту окончания периода индукции много меньше максимально возможного теплового эффекта, соответствующего полной рекомбинации продуктов реакции с образованием молекул CO_2 и H_2O . Во-вторых, во время периода индукции происходят химические реакции, связанные с появлением и ростом количества активных центров и развалом молекул углеводородного горючего. К моменту окончания периода индукции все молекулы углеводорода разлагаются.

Как и в модели кинетики для метана, принимаем, что во время периода индукции молекулы H_2O , изначально присутствующие в рассматриваемой смеси (1.82), не разлагаются и в химических реакциях с другими молекулами не участвуют. Естественно, инертные разбавители N_2 и Ar и в зоне индукции, и в зоне основного тепловыделения в химических превращениях участия не принимают.

По аналогии с моделью кинетики для метана (см. формулы (1.60), (1.61)) полагается, что каждая молекула углеводородного горючего в смеси $C_nH_m + a_3O_2$ во время периода индукции рано или поздно испытывает следующие химические превращения:



Величина α подбирается из условия малости теплового эффекта брутто-реакции по сравнению с максимально возможным тепловым эффектом. Естественно, должны выполняться условия:

$$\frac{m-n}{2} - \alpha \geq 0 \text{ для реакции (1.83) и } \frac{m+n}{2} - a_3 - \alpha \geq 0 \text{ для реакции (1.84).}$$

Как и в модели кинетики для метана, для расчета химических превращений во время периода индукции вводится параметр β - доля молекул углеводорода, не успевших разложиться к данному моменту времени, и рассчитывается параметр индукции Y (1.и). Величину β можно рассчитать по формулам (1.71), (1.72). Тогда, по аналогии с (1.62), (1.65), на основании (1.83), (1.84) можно рассчитать концентрации реагирующих компонент (детальный химический состав смеси) во время периода индукции по явным алгебраическим формулам в зависимости от доли периода индукции, соответствующей текущему моменту времени.

Знание детального химического состава смеси позволяет, по аналогии с (1.63), (1.64), (1.66), (1.67) вычислить молярную массу и химическую часть внутренней энергии смеси, а по (1.68), (1.69) рассчитать полную внутреннюю энергию и ее термодинамическую часть соответственно. С помощью соответствующих термодинамических таблиц (например, таблиц [188]) не представляет труда рассчитать “замороженные” теплоемкости газовой смеси при постоянном объеме и давлении и показатель “замороженной” адиабаты. Для этих целей можно воспользоваться и формулами (1.34), (1.36), (1.39), положив производные μ_p, μ_T, U_μ нулю.

После окончания периода индукции ($t \geq \tau$, зона основного тепловыделения детонационной волны) детальный химический состав смеси не вычисляется. Молярная масса газа рассчитывается с помощью одного обыкновенного дифференциального кинетического уравнения (1.73) с начальным условием: $\hat{\mu} = \bar{\mu}_*$ при $t = \tau$. Для расчета внутренней энергии смеси достаточно воспользоваться формулами (1.74), (1.75) и (1.80).

Модель кинетики описывает и состояние химического равновесия. В этом случае молярная масса газа, показатель адиабаты, внутренняя энергия смеси и тепловой эффект химической реакции как функции давления и температуры рассчитываются по явным алгебраическим формулам, представленным выше и использованным в модели кинетики для метановых смесей.

Алгоритм вычисления констант модели полностью аналогичен алгоритму вычисления констант для метановых смесей.

В рамках предлагаемой кинетической модели (как и в модели для метановых смесей) тепловой эффект химической реакции во время периода индукции с течением времени монотонно растет. Поэтому предлагаемая модель кинетики будет заведомо неприменима для таких смесей вида (1.82), в которых не происходит подобного монотонного роста тепловыделения со временем.

При формулировке модели кинетики для метановых смесей отмечено, что формулу для вычисления U_{therm} (1.31) можно использовать даже для горючих, состоящих из более чем трехатомных молекул. По крайней мере, если их массовая доля невелика. Например, в стехиометрической смеси C_6H_{12} с воздухом массовая доля горючего составляет лишь 6.4%. В процессе разложения углеводорода во время периода индукции массовая доля горючего становится еще меньше, уменьшаясь до нуля, после чего смесь состоит не более, чем из трехатомных молекул. В случае, если массовая доля многоатомного горючего достаточно велика, необходимо проверить точность формулы для расчета U_{therm} (1.31), сравнив рассчитанную по ней величину термодинамической части внутренней энергии с точным расчетом, основанном на известном составе смеси и табличных значениях термодинамической части внутренней энергии составляющих газовую смесь компонент. Отметим, что даже в случае невысокой точности формулы для вычисления U_{therm} (1.31) при достаточно большой концентрации многоатомного углеводорода в смеси, рассчитанные параметры и структура детонационной волны могут удовлетворительно соответствовать эксперименту, поскольку тепловой эффект химической реакции существенно превосходит величину термодинамической части внутренней энергии. Соответственно, некоторые неточности в вычислении термодинамической части внутренней энергии вполне допустимы.

Если приведенные выше условия применимости предлагаемой модели выполняются, то, по аналогии с моделью для метановых смесей, с большой долей вероятности следует ожидать, что при ее использовании в численном двумерном расчете параметров и структуры детонационной волны, средняя скорость детонации и размер детонационной ячейки будут удовлетворительно соответствовать эксперименту.

Предлагаемая модель кинетики для смеси (1.82) построена по аналогии с предложенной нами моделью кинетики для метана. Соответственно, в области своей применимости она обладает теми же достоинствами. А именно, константы модели кинетики имеют четкий физический смысл. Модель соответствует принципу де Шателъе, а при описании химического равновесия – и второму началу термодинамики. Она проста (включает в себя явные алгебраические формулы и одно дифференциальное уравнение для описания зоны основного тепловыделения). Соответственно, модель позволяет существенно сократить объем численных

расчетов и упростить анализ полученных результатов по сравнению с моделями детальной химической кинетики, включающими в себя громоздкие системы жестких обыкновенных дифференциальных уравнений.

Подчеркнем еще раз, что приведенные обоснования высокой эффективности и точности предлагаемой кинетической модели не являются строгими. Вопрос о ее применимости необходимо решать для каждой конкретной смеси. Окончательным вердиктом о возможности использования предлагаемой кинетической модели будет являться хорошее соответствие результатов численного моделирования параметров и структуры детонационных волн, в котором химические превращения описываются в рамках предлагаемой модели, эксперименту. К настоящему моменту времени предложенная модель кинетики еще не верифицирована.

1.3.3. Модели химической кинетики детонационного сгорания газообразных смесей нескольких горючих

1.3.3.1. Смесь CO и H_2

Рассматривается смесь синтез-газа (CO и H_2) с инертными разбавителями и водой вида:

$$(1-\alpha)CO + \alpha H_2 + a_3 O_2 + a_4 N_2 + a_5 Ar + a_6 H_2 O. \quad (1.85)$$

Будем рассматривать только такие смеси, соответствующие этой формуле, которые лежат внутри детонационных пределов по концентрации горючих.

Предлагаемая двустадийная модель основана на модели кинетики для водородо-кислородных смесей [125, 126] и опубликована в наших работах [94, 95, 101, 104].

Для рассматриваемой смеси (1.85) вычисляем константы:

$$\mu_a, \mu_{\min}, \mu_{\max}, E, A$$

по предложенному нами выше алгоритму расчета констант модели химического равновесия в углеводородо-кислородных смесях (см. пункт 1.2.1 настоящей Главы).

Полагаем, что во время периода индукции химических превращений не происходит. Соответственно, молярная масса газа не меняется, а тепловой эффект химической реакции равен нулю. Это предположение основано на следующих соображениях. Во-первых, для водородо-кислородной смеси в рамках модели [125, 126], взятой нами за основу, оно хорошо работает (см., например, успешное использование данной модели для расчетов двумерной ячеистой структуры детонационной волны в водородо-кислородных смесях [105, 107]). Во-вторых, в силу большой энергии диссоциации молекулы CO на атомы, ее разложение при температурах за передним ударным фронтом соответствующих детонационных волн

практически не происходит [117, 118]. Реакция же значительного количества молекул CO с кислородом, приводящая к заметному энерговыведению, будет проходить, согласно определению периода индукции, после его окончания. Отмеченные здесь соображения не являются строгим доказательством применимости используемого нами в рамках предлагаемой приведенной модели кинетики предположения о том, что во время периода индукции при детонации синтез-газа химическими превращениями можно пренебречь. Необходима верификация предлагаемой модели на численных неоднородных расчетах параметров и структуры детонационной волны (что и было сделано, см. ниже).

После периода индукции молярная масса газа вычисляется из дифференциального уравнения (1.29). Полная внутренняя энергия газовой смеси, ее термодинамическая и химическая части вычисляются по формулам из (1.31). Естественно, полагается, что инертные разбавители N_2 и Ar и в зоне индукции, и в зоне основного тепловыделения в химических превращениях участия не принимают.

Единственный вопрос, который осталось решить для того, чтобы воспользоваться предложенной здесь приведенной кинетической моделью – как по известным аррениусовским формулам для расчета периода индукции детонационного сгорания каждого из горючих по отдельности (они полагаются известными) получить аррениусовскую формулу для расчета периода индукции в рассматриваемой двух-топливной смеси. Заранее сказать, каким будет длительность периода индукции при детонационном сгорании смеси двух- и более горючих весьма проблематично даже в том случае, если для каждого отдельного горючего она известна, т.е. если известны константы в соответствующих алгебраических формулах аррениусовского типа. Решение этого вопроса продемонстрируем на примере смеси синтез-газа с воздухом.

В работе [229] представлены некоторые полу-эмпирические подходы для решения этой проблемы, верифицированные на сравнении рассчитанных по модели Васильева-Николаева [183] размеров детонационных ячеек с экспериментом. Рассмотрены смеси оксида углерода с воздухом, к которым в качестве второго топлива добавляется водород, ацетилен, этилен или гексан. Мы используем несколько иной, чем в [229], подход для расчета периода индукции в смеси синтез-газа с окислителем.

Период индукции в рассматриваемой смеси CO и H_2 будем вычислять по формуле Аррениуса, которую получим на основании нижеследующего алгоритма. Рассмотрим приведенный в [229] экспериментальный график зависимости размера детонационной ячейки a в смеси

$$(1 - \alpha)CO + \alpha H_2 + 0.5(O_2 + 3.76N_2) \quad (1.86)$$

от концентрации водорода. При $\alpha = 0$ и $\alpha = 1$ величина a совпадает с размером ячейки в стехиометрических одно-топливных смесях CO и H_2 с воздухом. При увеличении концентрации водорода от нуля размер детонационной ячейки сначала резко падает, после чего падение замедляется. Если α увеличивается от нуля до 0.1, величина a падает в 5 раз. При $\alpha = 0.3$ размер детонационной ячейки практически перестает уменьшаться и становится близким соответствующей величине для чисто водородной смеси.

Согласно [230, 231] примем, что период индукции в одно-топливных смесях H_2 и CO с окислителем вычисляется по формулам:

$$\tau_{H_2} = \frac{A_{H_2} e^{E_{H_2}/RT}}{[O_2]}$$

и

$$\tau_{CO} = \frac{A_{CO} e^{E_{CO}/RT}}{[O_2]}$$

соответственно, где (система СГС):

$$A_{H_2} = 5.38 \cdot 10^{-14}, E_{H_2}/R = 8631, A_{CO} = 1.38 \cdot 10^{-14}, E_{CO}/R = 15098.$$

В соответствии с подобными зависимостями размера детонационной ячейки от химического состава одно-топливных смесей положим, что формула для расчета периода индукции τ_Σ рассматриваемой стехиометрической смеси синтез-газа с воздухом имеет похожий вид:

$$\tau_\Sigma = \frac{A_\Sigma e^{E_\Sigma/RT}}{[O_2]}, \quad (1.87)$$

где константы A_Σ и E_Σ вычисляются по формулам:

$$A_\Sigma = A_{CO} e^{-k\alpha} (1-\alpha) + A_{H_2} (1 - e^{-k\alpha} (1-\alpha)),$$

$$E_\Sigma = E_{CO} e^{-k\alpha} (1-\alpha) + E_{H_2} (1 - e^{-k\alpha} (1-\alpha)).$$

При таком выборе констант выполняются граничные условия: при $\alpha = 0$ и $\alpha = 1$ константы A_Σ , E_Σ переходят в соответствующие значения для CO и H_2 соответственно. Причем, если константа k достаточно велика, обеспечивается резкий экспоненциальный переход констант рассматриваемой двух-топливной смеси от значений, соответствующих одно-топливной смеси

CO, к значениям для одно-топливной смеси H_2 . Нетрудно показать, что при таком выборе констант A_z , E_z и $k = 13$ размер детонационной ячейки, рассчитанной по аналитической формуле Васильева-Николаева [183] хорошо соответствует экспериментальной зависимости размера детонационной ячейки от состава двух-топливной стехиометрической смеси синтез-газа с воздухом из [229].

Величину τ в предлагаемой модели кинетики будем рассчитывать по формуле (1.70), где вместо τ_i надо брать τ_z (1.87)

Для верификации представленной модели кинетики для синтез-газа А.В. Троцюком в [104] был выполнен двумерный численный расчет ДВ в смеси $0,9CO+0,1H_2+0,5O_2$. Как и в расчетах детонационной волны в метановых смесях [75, 77] (см. выше), ячеистая структура детонационной волны получилась нерегулярной. Она характеризуется умеренно хаотическим несогласованным движением основных поперечных волн, многочисленными вторичными (третичными и т.д.) поперечными волнами, составляющими иерархию уменьшающихся по размерам возмущений лидирующего ударного фронта волны, спонтанным формированием областей непрореагировавшего газа за фронтом волны. Размер детонационной ячейки в рассматриваемой смеси составляет $0,25 \leq a_0 \leq 0,3$ см. Он хорошо соответствует размеру a_0 , рассчитанному по аналитической формуле Васильева-Николаева [183].

1.3.3.2. Смеси CH_4/CO , CH_4/H_2 и $CH_4/CO/H_2$

Предлагаемые нами приведенные модели химической кинетики детонационного сгорания двух-топливных смесей CH_4/CO и CH_4/H_2 [95, 101] и трех-топливной смеси [101] $CH_4/CO/H_2$ основываются на изложенной выше двустадийной модели кинетики детонационного сгорания метана (см. пункт 1.3.1 настоящей Главы и [73, 75, 77, 85, 87]). Рассматриваются двух-топливные смеси

$$CH_4 \text{ и } CO: \sum_i a_i A_i = a_1 CH_4 + a_3 O_2 + a_4 N_2 + a_5 Ar + a_6 H_2O + a_7 CO, \quad a_1 \leq 2a_3, \quad (1.88)$$

$$CH_4 \text{ и } H_2: \sum_i a_i A_i = a_1 CH_4 + a_2 H_2 + a_3 O_2 + a_4 N_2 + a_5 Ar + a_6 H_2O, \quad a_1 \leq 2a_3, \quad (1.89)$$

и трех-топливная смесь

$$CH_4/CO/H_2: \sum_i \tilde{a}_i \tilde{A}_i = a_1 CH_4 + a_2 H_2 + a_3 O_2 + a_4 N_2 + a_5 Ar + a_6 H_2O + a_7 CO, \quad a_1 \leq 2a_3. \quad (1.90)$$

Поскольку нас будет интересовать только детонационное горение, ограничимся рассмотрением только таких химических составов вида (1.88)-(1.90), которые лежат внутри детонационных пределов по концентрациям горючих.

Будем полагать (как и в модели кинетики для синтез-газа (см. выше)), что во время периода индукции ни CO , ни H_2 в химических превращениях не участвуют и вклада в тепловыделение не дают. Все остальные предположения модели для метановых смесей остаются справедливыми и для рассматриваемых двух- и трех-топливных смесей. Брутто-реакция (1.60), (1.61) не изменится. Не представляет труда и подправить формулы для расчета состава смеси во время периода индукции и $\mu_0, \bar{U}_{ch}, \bar{\mu}$.

Константы предлагаемых моделей кинетики для рассматриваемых смесей вычисляются по предложенному выше алгоритму расчета констант модели химического равновесия в углеводородо-кислородных смесях (см. пункт 1.2.1 настоящей Главы).

Величина τ вычисляется по формуле (1.70). Для этого необходимо иметь алгебраические формулы для расчета периода индукции τ_i в рассматриваемых двух- и трех-топливных смесях. Они могут быть получены, например, по алгоритму, аналогичному тому, который использован выше при выводе формулы для расчета периода индукции в двух-топливной смеси синтез-газа с окислителем (см. пункт 1.3.3.1 настоящей Главы и [104]). При этом аррениусовские формулы для расчета периода индукции соответствующих одно-топливных смесей полагаются известными (например, можно использовать формулы [221] для метана и [230, 231] (пункт 1.3.3.1 настоящей Главы) для H_2 и CO).

К настоящему моменту времени предложенная модель кинетики еще не верифицирована на двумерных численных расчетах параметров и структуры детонационных волн.

1.3.3.3. Смесей C_nH_m/CO , C_nH_m/H_2 , $C_nH_m/H_2/CO$

Если имеется смесь двух или трех горючих вида: C_nH_m/CO , C_nH_m/H_2 , $C_nH_m/H_2/CO$, $n \neq 0$, $m \neq 0$ (случай $n = 1$, $m = 4$ рассмотрен в [95, 101] и пункте 1.3.3.2 настоящей Главы), то для этих смесей можно взять за основу предложенную нами модель кинетики для одного горючего вида C_nH_m ([101] и пункт 1.3.2 настоящей Главы) и положить, что во время периода индукции H_2 и CO не претерпевают химических превращений. Все предположения модели для C_nH_m останутся справедливыми и для рассматриваемых смесей нескольких горючих. Алгоритм трансформации модели кинетики для C_nH_m на рассматриваемые смеси нескольких горючих будет аналогичен алгоритму, использованному выше для трансформации модели кинетики для CH_4 на смеси вида CH_4/CO , CH_4/H_2 , $CH_4/CO/H_2$ (пункт 1.3.3.2 настоящей Главы и [95, 101]).

К настоящему моменту времени предложенная модель кинетики еще не верифицирована на двумерных численных расчетах параметров и структуры детонационных волн.

1.3.3.4. Смеси двух- и более углеводородных горючих вида C_nH_m без и в присутствии

CO и H_2

К настоящему моменту времени двумерные расчеты параметров и структуры детонационной волны выполнены лишь для водородных, метановых смесей и (только расчеты с использованием предложенной нами модели кинетики!) синтез-газа. До численного неоднородного моделирования параметров и многофронтной структуры детонационной волны в каких-либо смесях двух- и более углеводородных горючих вида C_nH_m еще очень и очень далеко. Поэтому шансов верификации предлагаемой в данном разделе Диссертации приведенной кинетической модели в ближайшие годы не предвидится (если не возникнет какая-то экстра-ординарная в этом потребность). Поэтому приведенную модель детонационного сгорания двух- и более углеводородных горючих вида C_nH_m без и в присутствии CO и H_2 опишем лишь в самых общих чертах.

Рассмотрим следующую газовую смесь:

$$\sum_i \tilde{b}_i C_{n_i} H_{m_i} + \tilde{a}_2 H_2 + \tilde{a}_3 O_2 + \tilde{a}_4 N_2 + \tilde{a}_5 Ar + \tilde{a}_6 H_2O + \tilde{a}_7 CO, \quad (1.91)$$

$$i \geq 2, \quad \sum_i \tilde{b}_i n_i \leq 2\tilde{a}_3, \quad \sum_i \tilde{b}_i = 1,$$

причем для любого i количество атомов C и H в молекуле горючего больше нуля ($n_i > 0, m_i > 0$).

Перепишем смесь (1.91) в виде:

$$\begin{aligned} & \sum_i [\tilde{b}_i C_{n_i} H_{m_i} + \tilde{a}_3 \frac{\tilde{b}_i n_i}{\sum_i \tilde{b}_i n_i} O_2 + \frac{\tilde{b}_i n_i}{\sum_i \tilde{b}_i n_i} (\tilde{a}_2 H_2 + \tilde{a}_4 N_2 + \tilde{a}_5 Ar + \tilde{a}_6 H_2O + \tilde{a}_7 CO)] = \\ & = \sum_i \tilde{b}_i [C_{n_i} H_{m_i} + \tilde{a}_3 \frac{n_i}{\sum_i \tilde{b}_i n_i} O_2 + \frac{n_i}{\sum_i \tilde{b}_i n_i} (\tilde{a}_2 H_2 + \tilde{a}_4 N_2 + \tilde{a}_5 Ar + \tilde{a}_6 H_2O + \tilde{a}_7 CO)]. \end{aligned} \quad (1.92)$$

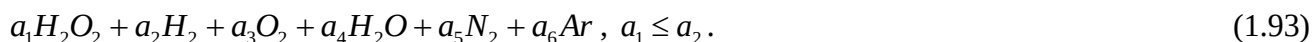
В последней формуле в квадратных скобках стоят смеси одного моля углеводородного горючего $C_{n_i}H_{m_i}$ с O_2 , H_2 , N_2 , Ar , H_2O и CO . Соответственно, для таких смесей можно воспользоваться приведенными моделями кинетики (и соответствующими выражениями для

брутто-реакции) из пунктов 1.3.2, 1.3.2.2 и 1.3.3.3. При этом полагается, что брутто-реакция для смеси (1.91) есть алгебраическая сумма брутто реакций всех смесей, входящих в квадратные скобки в (1.92). Естественно, при таком суммировании коэффициенты при H_2 , N_2 , Ar , H_2O и CO вновь станут равными $\tilde{a}_2, \tilde{a}_4, \tilde{a}_5, \tilde{a}_6, \tilde{a}_7$.

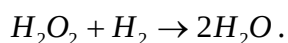
Одной из проблем, с которой придется столкнуться при выводе предлагаемой модели кинетики - вывод аррениусовской формулы для расчета периода индукции в смеси (1.91) по известным аррениусовским формулам для расчета периода индукции для каждого горючего в отдельности. Получение такой формулы будет зависеть от конкретного вида смеси (1.91), и конкретный алгоритм вывода такой формулы мы здесь привести не можем. По-видимому, необходимо будет воспользоваться подходами работы [229] (а при необходимости, и развить их).

1.3.4. Модель химической кинетики детонационного сгорания газовой смеси, содержащей МОНОТОПЛИВО

В нашей работе [31] на примере водородо-кислородной смеси с добавкой перекиси водорода предложена приведенная модель химической кинетики детонационного сгорания газовой смеси, содержащей монотопливо. Рассмотрена смесь



Полагалось, что во время периода индукции разложение перекиси водорода, которое полностью заканчивается к моменту его окончания, идет согласно следующей брутто-реакции:



Другие компоненты во время периода индукции химических превращений не испытывают. Согласно приведенной брутто-реакции, молярная масса газа во время периода индукции остается постоянной. Для расчета химической части внутренней энергии производилась ее интерполяция от начального значения до величины, соответствующей формуле (1.2) в момент окончания периода индукции. Зона основного тепловыделения описывалась аналогичным образом, как и в предложенной нами модели детонационного сгорания метана (см. выше). Расчет многофронтной структуры детонационной волны в смеси вида (1.93) был выполнен А.В. Троцюком [31]. Химическая реакция описывалась по представленной здесь модели. Как и при численных расчетах структуры метаносодержащих смесей [75, 77], рассчитанная скорость детонации с хорошей точностью коррелировала с соответствующим значением волны Чепмена-Жуге, рассчитанным по точным уравнениям химического равновесия. Это неудивительно, поскольку рассматриваемая кинетическая модель при приближении к химическому равновесию переходит в высокоточную модель НЗ+ (как и предложенная нами приведенная модель

кинетики для метана (см. выше)). Но главный результат расчетов состоял в том, что использование представленной здесь модели кинетики позволило, по-видимому, впервые в практике численного моделирования газовой детонации, получить двухразмерную бифуркационную структуру волны. Подробного исследования пространственного профиля тепловыделения в рамках [31] не проводилось.

1.4. Заключение

I. Предложен и верифицирован комплекс приведенных моделей химического равновесия в газовых, газожидкостных и газопылевых смесях.

1. Предложена приведенная модель химического равновесия в водородо- и углеводородо-кислородных газовых смесях без и при наличии инертных разбавителей. Она включает в себя явные алгебраические формулы для расчета молярной массы, внутренней энергии, тепловыделения, показателя адиабаты (изоэнтропы), теплоемкости газа и одно обыкновенное дифференциальное уравнение для расчета адиабатической (изэнтропической) кривой. Модель физически обоснована, соответствует принципу ле Шателье, существенно упрощает расчеты по сравнению с решением детальной системы уравнений химического равновесия и обладает высокой точностью (эквивалентная ошибка по температуре не превышает 3%). Она успешно апробирована при моделировании параметров волны Чепмена-Жуге для расчетов термодинамических параметров газовых смесей (молярной массы, показателя адиабаты, теплоемкостей), находящихся в состоянии химического равновесия.

2. Для рассматриваемых газовых смесей предложена явная алгебраическая формула для оценки характерного времени восстановления химического равновесия (при малых отклонениях от него) в зависимости от давления смеси.

3. Разработана приведенная модель химического равновесия в газовой фазе двухфазных газожидкостных смесей при наличии межфазного массообмена. Модель успешно верифицирована на расчетах параметров газочапельной детонации и взрывных процессов в химически активных пузырьковых средах.

4. Построена замкнутая модель стационарной гетерогенной детонации в газочапельной среде с учетом задержки воспламенения, сдвига химического равновесия, деформации и дробления капель, потерь в стенки трубы. Модель позволяет находить скорость детонации, длину зоны реакции и профиль распределения параметров потока внутри зоны реакции. Химические превращения в волне описывались по предложенной модели химического равновесия в двухфазной газожидкостной смеси при наличии межфазного массообмена. Результаты расчетов находятся в хорошем соответствии с известными экспериментальными данными.

Показано, что тепловой эффект на единицу массы перешедшей в газ жидкости и молярная масса газа существенно непостоянны внутри зоны реакции стационарной детонационной волны в близких к стехиометрическим водородо-кислородных и в несильно разбавленных азотом близких к стехиометрическим углеводородо-кислородных газокапельных смесях.

5. Предложена приведенная модель химического равновесия в смеси химически реагирующего газа с химически инертными микрочастицами, находящимися в тепловом равновесии с газом. Модель включает в себя явные алгебраические формулы для расчета молярной массы газа, внутренней энергии, скорости звука и теплоемкостей смеси газа с частицами в зависимости от температуры, давления и массовой доли конденсированной фазы в смеси, и обыкновенное дифференциальное уравнение для расчета адиабаты (изэнтропы) смеси. Модель успешно верифицирована на расчетах ослабления и подавления волны газовой детонации химически инертными микрочастицами.

Предложен алгоритм использования модели для качественного описания химического равновесия в смесях газа и сажи. Он успешно верифицирован на расчетах параметров волны газопленочной детонации, ударно-волновой динамики и взрыва пузырьков в жидкости и адиабатической температуры пламени газовой смеси.

6. Построена замкнутая алгебраическая модель стационарной гетерогенной детонации в переобогащенных горючим углеводородо-кислородных газопленочных смесях. Модель построена с учетом непостоянства параметров смеси по сечению трубы, сдвига химического равновесия и наличия сажи в продуктах реакции. Химические превращения в волне описывались по предложенной модели химического равновесия в газовой смеси и разработанного алгоритма для качественного описания химического равновесия в смеси газа и сажи. Модель позволяет рассчитывать скорость детонации, оценить длину зоны реакции, находить давление, температуру газа и профиль распределения остальных параметров смеси по сечению трубы в плоскости Чепмена-Жуге.

Показано, что в плоскости Чепмена-Жуге молярная масса газа меняется на порядок, уменьшаясь от оси к стенке трубы. Определена область в плоскости Чепмена-Жуге, где в продуктах химического превращения присутствует сажа. Показано, что эта область расположена вблизи пленки горючего и имеет размер порядка одной десятой радиуса трубы.

II. Разработан и верифицирован набор приведенных моделей химической кинетики детонационного сгорания газовых смесей.

7. Предложена приведенная двустадийная модель химической кинетики детонационного сгорания метана. Первая стадия – зона индукции, вторая – зона основного тепловыделения.

Химические превращения в зоне индукции заменяются брутто-реакцией, связанной с разложением углеводорода. Величина периода индукции полагается известной.

Модель проста (включает лишь явные алгебраические формулы и одно дифференциальное кинетическое уравнение), не требует большого числа вычислений, и, соответственно, применима для численных неодномерных расчетов нестационарных взрывных и детонационных волн.

Модель физически обоснована, подгоночные коэффициенты отсутствуют. Она соответствует принципу Ле Шателье, а при описании состояния химического равновесия – и второму началу термодинамики.

Высокая точность модели подтверждена практикой численного двумерного расчета параметров и неидеальной многофронтной структуры детонационных волн.

8. Разработана приведенная двустадийная модель кинетики детонационного сгорания углеводородного горючего произвольного состава C_nH_m . Она является обобщением предложенной кинетической модели для метановых смесей.

9. Предложен набор приведенных двустадийных моделей кинетики детонационного сгорания газовых смесей двух и более горючих:

- CO/H_2 ;
- CH_4/CO , CH_4/H_2 , $CH_4/CO/H_2$;
- C_nH_m/CO , C_nH_m/H_2 , $C_nH_m/H_2/CO$;
- смеси двух- и более углеводородных горючих вида C_nH_m без и в присутствии CO и H_2 .

Хорошая точность модели для стехиометрических смесей CO и H_2 с окислителем подтверждается практикой численных расчетов перестройки структуры детонационной волны при изменении соотношения между горючими компонентами

10. Предложена приведенная модель химической кинетики детонационного сгорания газовой смеси, содержащей монотопливо (на примере водородо-кислородной смеси с добавками перекиси водорода).

Эффективность модели подтверждена практикой численных расчетов двухразмерной бифуркационной структуры детонационной волны.

Предложенные в Главе 1 приведенные модели химической кинетики и химического равновесия представляют собой мощный физико-математический аппарат для описания химических превращений при моделировании взрывных и детонационных течений в газовых, газожидкостных (с реакцией в газовой фазе и межфазном массообмене) и газопылевых (с химически инертной твердой фазой) смесях. Они (модели) использованы как автором

настоящей Диссертации, так и другими исследователями для решения широкого диапазона научных и прикладных задач, связанных со взрывными и детонационными течениями.

ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ В ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПУЗЫРЬКОВЫХ СРЕДАХ

2.1. Введение

Химически активные пузырьковые системы широко встречаются в науке и технике. Огромная область их использования – процессы жидкофазного окисления углеводородов (например, циклогексана) [232, 233], в которых применяется барботирование кислородсодержащих пузырьков через углеводородную жидкость. Другой пример, где встречаются химически активные пузырьковые среды – жидкостные огнепреградители [218, 234], которые используются для гашения пламени в трубопроводных системах. Образование химически активных пузырьковых сред может происходить и при разгерметизации цистерн, используемых для транспортировки жидких углеводородов, и аварийных утечках жидких углеводородов вследствие разрушения химических реакторов. Химически активные газожидкостные среды могут гореть и взрываться, что может приводить к тяжелым последствиям для промышленного персонала и жителей населенных пунктов, разрушению промышленного оборудования, промышленных и жилых объектов [235, 236].

Как показывает практика исследования взрывных процессов в химически активных пузырьковых средах, взрываться могут одиночные пузырьки, кластеры пузырьков или пузырьковые системы с распределенными по пространству пузырьками. Взрыв химически активного пузырька в ударной волне, распространяющейся по жидкости, экспериментально открыт В.К. Кедринским и Р.И. Солоухиным [237, 238]. Двадцать лет спустя японскими учеными (Т. Hasegawa, Т. Fujiwara, 1982-1984 гг.) [239, 240] был обнаружен эффект последовательного взрыва цепочки химически активных пузырьков в ударной волне. Наконец, собственно самоподдерживающиеся волны пузырьковой детонации в жидкости с равномерно распределенными пузырьками экспериментально обнаружены и исследованы в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО АН СССР под руководством А.В. Пинаева в 1984-1987 гг. [241-248]. Инициирование взрыва пузырьков производилось ударной волной, генерируемой отражением волны газовой детонации от поверхности пузырьковой смеси.

Дальнейшие экспериментальные работы, проводимые в Институте гидродинамики вплоть до настоящего времени, существенно расширили объем знаний о взрывных процессах в химически активных пузырьковых смесях. Были исследованы детонационные процессы не только в монодисперсных [249, 250] и однокомпонентных [251, 252], но и в полидисперсных [249, 253] и многокомпонентных [251, 252, 254] системах. Эксперименты по отражению волны пузырьковой детонации от твердой границы и ее переход в химически инертную пузырьковую среду и жидкость проведены в [255], [256] и [257] соответственно. Вопрос о прохождении

волны пузырьковой детонации через слой инертной жидкости исследовался в [258]. Инициирование пузырьковой детонации с помощью детонационной волны в газе и взрыва проволочки исследовалось в [259] и [260-263] соответственно. В [263] реализована возможность передачи детонации из пузырьковой реагирующей среды в объем взрывчатого газа, находящийся над поверхностью раздела фаз.

Во всех перечисленных выше работах исследованы следующие пузырьковые системы:

- Системы I, в которых горючее и окислитель находятся в одной фазе (пузырьки химически активного газа в химически инертной жидкости, например, ацетилено-кислородные пузырьки, находящиеся в воде);
- Системы II, в которых горючее и окислитель находятся перед фронтом волны в разных фазах (кислородсодержащие пузырьки в жидком углеводороде), и в которых взрыв пузырька невозможен без перемешивания фаз в волне.

В исследованных пузырьковых Системах II давление насыщенного пара жидкого горючего было пренебрежимо мало (много меньше давления, соответствующего стехиометрическому соотношению между горючим и окислителем). В этой связи следует отметить, что большое распространение в химической промышленности получили пузырьковые смеси, в которых жидкое горючее представляет собой тяжелый углеводород с высоким давлением насыщенных паров. Примером такого углеводорода является циклогексан (C_6H_{12}). Жидкофазное окисление циклогексана используется, например, в производстве лавсана [232, 233]. Концентрация насыщенных паров циклогексана даже при комнатной температуре достаточно велика [264]. Например, при температуре 20°C и давлении 1 атм химический состав газовой смеси, в которой присутствуют насыщенные пары циклогексана и кислород, практически равен стехиометрическому составу: $0.1 C_6H_{12} + 0.919 O_2$. Уже при температуре 35°C концентрация горючего в рассматриваемой смеси вдвое превышает стехиометрическую. А при температуре 80°C давление насыщенных паров циклогексана практически равно атмосферному. С одной стороны, пузырьковые системы с тяжелым жидким углеводородным горючим можно отнести к Системам II. С другой стороны, высокое давление насыщенных паров (и, соответственно, наличие горючего и окислителя в газовой фазе) роднит данные системы и с Системами I. Не претендуя на модификацию терминологии, а лишь для простоты изложения, назовем данные пузырьковые системы химически активными “гибридными” пузырьковыми системами. Взрывные процессы в гибридных пузырьковых системах сходны не только с соответствующими процессами в Системах I и II. Но, как было показано в наших работах (см. [24, 42, 49, 53, 60, 65, 74, 82] и Главу 4 настоящей Диссертации), взрывное поведение гибридных пузырьковых систем во многом уникально, т.е. в них присутствуют взрывные эффекты, не встречающиеся в Системах I и II. Еще один класс пузырьковых систем –

пузырьковые Системы на основе жидких монотоплив. [Напомним, что взрывные процессы в монотопливах (гидразине, перекиси водорода ацетилене и т.д.), находящихся в газовой фазе, не требуют присутствия окислителя.] Взрывные процессы в таких пузырьковых Системах также могут включать в себя эффекты, не встречающиеся при взрывах в пузырьковых Системах I и II (см. наши работы [65, 74, 82] и данную Главу Диссертации).

Систематическое экспериментальное исследование взрывных процессов в химически активных гибридных пузырьковых Системах (кислородсодержащие пузырьки в жидком циклогексане) проводилось в Федеральном Институте по Исследованию и Тестированию Материалов (Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM)) в Берлине (Германия), в том числе при участии автора настоящей Диссертации (см. наши работы [25, 27, 29, 32], PhD-Диссертацию [265] и отчет [266]). Исследование взрывных процессов в гибридных пузырьковых смесях проводилось и в Первом Национальном Научно-технологическом Университете (National Kaohsiung First University of Science and Technology (NKFUST/FirstTech)) в г. Гаосюн, Тайвань [267], в том числе при участии автора настоящей Диссертации [42]. В экспериментах [25, 27, 29, 32, 265, 266] исследовались взрывы одиночных пузырьков и пузырьковых кластеров при нормальных начальных условиях. Инициирование взрыва пузырьков производилось ударной волной, генерируемой отражением волны газовой детонации от поверхности пузырьковой смеси. В экспериментах [267] пузырьковая смесь исследовалась при повышенных начальных давлениях и температурах. Воспламенение пузырьков осуществлялось взрывающимися проволочками, расположенными внутри пузырьковой смеси. Показано, что при этом возможен взрыв газа, находящегося над поверхностью пузырьковой смеси.

Как отмечено выше, для инициирования взрывных процессов в химически активных пузырьковых средах в основном использовалась ударная волна, генерируемая отражением волны газовой детонации от поверхности пузырьковой смеси (см., например, работы [25, 27, 29, 237-259]). В то же время характер взаимодействия рассматриваемой ДВ с поверхностью жидкости исследован не был. Между тем этот вопрос интересен как с точки зрения собственно инициирования ударной волны в пузырьковой среде, так и с точки зрения оценки тепло- и массообмена между жидкостью и находящимся над ней газом после отражения детонационной волны. Следует ожидать, что характер взаимодействия ДВ с поверхностью пузырьковой среды будет сильно зависеть от расхода газа, барботируемого через жидкость. При увеличении расхода будут расти неустойчивости поверхности пузырьковой жидкости, что, в свою очередь, будет приводить к механическому перемешиванию фаз как до, так и после взаимодействия детонационной волны с поверхностью жидкости. Механическое перемешивание фаз интенсифицирует межфазный тепло- и массообмен, и может привести к

ослаблению генерируемой в жидкости ударной волны. Поскольку оптические наблюдения процесса отражения волны газовой детонации от поверхности химически активной пузырьковой смеси отсутствовали, по инициативе автора настоящей Диссертации, в ВАМ, где он на тот момент работал, было проведено оптическое исследование взаимодействия поверхности чистой и пузырьковой жидкости с падающей сверху детонационной волной [32]. Подобное оптическое наблюдение за процессом отражения волны газовой детонации от поверхности химически активной пузырьковой смеси, было первым, и, по-видимому, до сих пор остается единственным. Следует подчеркнуть, что автор настоящей Диссертации не является экспериментатором, и подобное экспериментальное исследование было проведено его коллегами по исследовательской группе в ВАМ. Автору настоящей Диссертации принадлежит лишь инициатива проведения подобного эксперимента и анализ полученных результатов. Описание выполненной работы приведено ниже, в параграфе 2.2.1 настоящей Главы).

Способ инициирования ударной волны в химически активной пузырьковой жидкости отражением от ее поверхности волны газовой детонации, на наш взгляд, обладает рядом недостатков. Во-первых, он предъявляет определенные требования к оборудованию и рабочему помещению по взрыво- и пожаробезопасности. Во-вторых, получение достаточно слабых ударных волн с его помощью весьма проблематично, поскольку давление в детонационных волнах (даже в достаточно сильно разбавленных смесях или в смесях, далеких от стехиометрии) проблематично сделать меньше определенного предела. В этой связи в ВАМ было создано устройство для механической генерации ударных волн в пузырьковой жидкости путем удара свободно падающего твердого тела о ее поверхность (а также удар этого тела по поверхности другого тела, погруженного в пузырьковую жидкость) [266]. Была изготовлена соответствующая экспериментальная установка и проведены тестовые эксперименты, в которых впервые зарегистрировано инициирование взрыва одиночных пузырьков механически генерированной ударной волной. Автору настоящей Диссертации принадлежит инициатива создания соответствующей экспериментальной установки, инженерный расчет геометрических параметров системы и выбор материала, из которого изготавливались твердые тела, а также высота, с которой осуществлялось падение.

Следует отметить, что механическое инициирование ударных волн с амплитудой от сотни до нескольких тысяч атмосфер в жидкостях применялось и ранее (см., например, Главу 2 книги [237]). Метод основывался на мгновенном торможении жидкого или твердого поршня, метаемого сжатым газом. В нашей упомянутой выше работе (научном отчете) [266] данный подход (правда, в несколько иной постановке: свободное падение, а не разгон тела сжатым газом, наличие другого твердого тела) впервые реализован именно для инициирования взрыва

химически активных пузырьковых систем. Описание сделанной нами работы приведено ниже, в пункте 2.2.2 настоящей Главы).

Рассмотрим химически активную пузырьковую среду, находящуюся при атмосферных или близких к атмосферным начальных давлениях, в которых пузырьки находятся в механическом равновесии с окружающей средой. При инициировании пузырьков в такой среде падающей ударной волной с амплитудой, не превышающей несколько сотен атмосфер, нагрев (и последующий взрыв) пузырька, *как правило*, происходит вследствие его (адиабатического) сжатия (уменьшения его объема) за фронтом ударной волны в поле внешнего по отношению к его поверхности давления. Соответственно, именно такой механизм, как правило, рассматривается при теоретическом моделировании взрывных процессов в химически активных пузырьковых смесях. Но подобный механизм инициирования взрыва пузырька, связанный с его адиабатическим сжатием и нагревом может быть не единственным. Дело в том, что при падении волны сжатия на поверхность пузырька из жидкости в газ переходит (преломляется) ударная волна. Для рассматриваемого случая невысоких начальных давлений акустическое сопротивление газа на несколько порядков меньше акустического сопротивления жидкости (акустическое сопротивление среды есть произведение плотности среды на скорость звука в ней). Соответственно, преломленная в газ ударная волна будет иметь существенно меньшую амплитуду по сравнению с амплитудой падающей волны. Поэтому для ударных волн в жидкости с амплитудами меньше или порядка сотен атмосфер, амплитуда преломленной волны (и температура газа за ней) совершенно недостаточна для инициирования химической реакции в пузырьке. Но чем выше амплитуда падающей ударной волны, тем выше амплитуда преломленной в газ ударной волны. Соответственно, при достаточно большой амплитуде падающей ударной волны произойдет воспламенение пузырька преломленной ударной волной. Именно такой случай впервые рассмотрен в работах В.К. Кедринского и Ч. Мейдера [268, 269], где в расчете получено инициирование химической реакции в одиночном газовом пузырьке, содержащем ацетилено-кислородную смесь, при преломлении в газ мощной (500 атмосфер) падающей ударной волны. Но столь мощные по амплитуде ударные волны встречаются при взрывных процессах в химически активных пузырьковых системах относительно редко. Тем не менее, воспламенение пузырьков преломленной ударной волной вполне возможно.

Действительно, рассмотрим ситуацию, когда одиночный пузырек перед падением на него ударной волны уже достаточно сильно сжат (например, прошедшей ранее ударной волной). Тогда разница в акустических сопротивлениях жидкости и газа в пузырьке будет не столь значительной по сравнению с рассмотренной выше ситуацией, когда пузырек находится в равновесии с внешним давлением, равным или близким атмосферному. Например, при адиабатическом сжатии пузырька в 4 раза акустическое сопротивление газа увеличивается

почти в 150 раз, если его показатель адиабаты равен 1.4. Поэтому амплитуда преломленной ударной волны (и, соответственно, температура газа за ней) может быть достаточна для инициирования взрыва газа в пузырьке.

Аналогичные замечания можно сделать и о механизме взрыва пузырьков в пузырьковом кластере, нагружаемом ударной волной, и о механизме распространения волны пузырьковой детонации. Например, как показывают эксперименты, динамика и взрыв пузырьков за фронтом волны пузырьковой детонации происходит в основном вследствие их адиабатического сжатия (уменьшения их объема и, соответственно, нагрева) в поле окружающего пузырьки давления, представляющего набор стохастических мощных и коротких пульсаций, которые, в свою очередь, являются суммой возмущений давления от вовлеченных в волну пузырьков. В то же время, происходит и преломление ударных волн, распространяющихся по жидкости, в газ внутри пузырьков. Амплитуда подобных ударных волн в силу огромной разности в акустических сопротивлениях газа и жидкости, как правило, невелика и недостаточна для инициирования взрыва пузырьков. Поэтому такой механизм воспламенения пузырьков в теоретических моделях пузырьковой детонации не рассматривается. Иное дело, когда пузырек перед падением на него ударной волны достаточно сильно сжат. Предварительное сжатие пузырька, как отмечено выше, увеличивает акустическое сопротивление газовой фазы, и, соответственно, амплитуду ударной волны, преломленной в газ, в результате чего воспламенение газа в пузырьке за фронтом преломленной ударной волны становится возможным. [Отметим, что в химически активной пузырьковой смеси, находящейся при повышенных начальных давлениях, величина акустического сопротивления газа в пузырьках превышает соответствующее значение, соответствующее атмосферным условиям. В этом случае инициирование газа в пузырьках преломленной ударной волной, по видимому, может происходить и без предварительного поджатия пузырька.]

В соответствии с вышесказанным, автором настоящей Диссертации в ВАМ, где он на тот момент времени работал, была проанализирована серия полученных его коллегами экспериментов [27, 29] по оптическому наблюдению за поведением кластера сжатых первичной ударной волной кислородсодержащих пузырьков, находящихся в жидком циклогексане, на которые падают ударные волны умеренной интенсивности от взрыва соседних пузырьков. Это позволило зарегистрировать инициирование взрывов пузырьков преломленными в газ ударными волнами. Полученный результат позволяет уточнить понимание механизма распространения волны пузырьковой детонации.

Кроме того, данный вопрос инициирования преломленной УВ был рассмотрен и теоретически. А именно, сделаны оценки интенсивности преломленных ударных волн (температуры газа и времени периода индукции за ними) в зависимости от расстояния между

сжатым (но не взорвавшимся) в первичной ударной волне пузырьком и соседним взрывающимся пузырьком. Это позволило оценить минимальное расстояние между взорвавшимся и не взорвавшимся пузырьками, при котором происходит инициирование не взорвавшегося пузырька преломленной ударной волной. Результаты, полученные в наших работах [27, 29] по инициированию пузырьков преломленными ударными волнами, изложены в пункте 2.3 настоящей Главы.

После инициирования химической реакции в пузырьке внутри него распространяется волна химического превращения. Вопрос: какая волна распространяется в газе внутри пузырька после инициирования химической реакции: детонационная или дефлаграционная? В теоретической работе [270] на основе расчета энергии прямого инициирования газовой детонации и размера детонационной ячейки впервые показана принципиальная возможность возбуждения детонационного режима взрывного превращения газа в пузырьке в процессе его адиабатического сжатия. Момент возбуждения детонации ассоциировался с моментом, при котором внутренняя энергия газа сравнивалась с энергией прямого инициирования детонации. Высокая (по отношению к скорости изменения радиуса пузырька) скорость газовой детонации позволила считать взрыв мгновенным. Полагалось, что вследствие мгновенного тепловыделения показатель адиабаты, молярная масса и температура газа меняются скачкообразно, после чего показатель адиабаты и молярная масса остаются постоянными, а температура газа изменяется вследствие адиабатического сжатия (расширения) пузырька. Экспериментального измерения скорости волны химического превращения внутри взрывающегося пузырька проведено не было. В этой связи, по инициативе и при участии автора настоящей Диссертации, на основании проведенной в ВАМ оптической съемки процесса взрыва кислородсодержащих пузырьков в жидком циклогексане (гибридная пузырьковая Система), измерялась средняя характерная видимая скорость распространения волны химического превращения по газовой фазе (см. иллюстрацию в [33], а также [265, 266]). Из полученных результатов можно сделать вывод о том, какой волновой процесс (детонация или дефлаграция) распространяется по пузырьку (см. параграф 2.4 настоящей главы Диссертации).

Заметим, что взрывные процессы в химически активных пузырьковых средах – исключительно сложный многопараметрический класс явлений, относящихся к физико-химической гидрогазодинамике. Во-первых, он включает в себя физико-механические процессы: динамику газожидкостной среды, межфазный тепло- и массообмен, гидрогазодинамические неустойчивости и т.д. Во-вторых, данный класс явлений характеризуется большим числом дополнительных степеней свободы, связанных с химическими превращениями. Причем химические реакции происходят не сами по себе, а при сложном взаимодействии с физико-механическими процессами (и наоборот). Поэтому вполне

естественно, что теория взрывного поведения химически реагирующих пузырьковых систем в той или иной мере опирается на имеющиеся результаты моделирования ударно-волновых процессов в химически инертных пузырьковых системах (одиночные пузырьки, кластеры пузырьков, жидкости с распределенными по пространству пузырьками), обобщенные в классических монографиях академиков Р.И. Нигматулина [271-273], В.Е. Накорякова с коллегами [274] и профессора В.К. Кедринского (см. [237, 275] и обзор [276] в части, относящейся к волновым процессам в химически инертных пузырьковых средах).

Переходим непосредственно к обзору результатов теоретического моделирования взрывных процессов в химически активных пузырьковых смесях, в том числе принадлежащих автору настоящей Диссертации.

Моделирование взрыва одиночных пузырьков важно как само по себе (например, в связи с проблемами взрывобезопасности, поскольку взрыв даже одиночных пузырьков может привести к инициированию взрыва химически активной газовой смеси над поверхностью жидкости в химическом реакторе, осуществляющем жидкофазное окисление углеводородов [1-2]), так и в качестве необходимого шага для описания процессов, происходящих в волне пузырьковой детонации.

Начало исследования автором настоящей Диссертации ударно-волновой динамики и взрыва одиночного пузырька относится к 1998 году [9].

Существовавшая на рассматриваемый момент времени практика теоретического моделирования взрыва одиночного пузырька (см., например, [268-270] и соответствующий обзор в [237]) и взрыва пузырьков в волне пузырьковой детонации (см. ниже) обладала рядом существенных ограничений. Во-первых, молярная масса и тепловой эффект химической реакции, несмотря на химические превращения газа, полагались, как правило, постоянными. Во-вторых, разработанные к тому моменту времени модели применимы лишь к Системам I, когда горючее и окислитель находятся в газовой фазе, а жидкость является химически инертной. Соответственно, Системы II, углеводородо-воздушные гибридные Системы и пузырьковые системы на основе жидких монотоплив не рассматривались. При этом следует подчеркнуть, что взрыв пузырьков в Системах II невозможен без интенсивного межфазного массообмена, обеспечивающего образование взрывчатой газовой смеси внутри пузырька. Это может приводить к существенным изменениям термодинамических параметров газовой фазы. Например, в криогенной пузырьковой системе: пузырек водорода в жидком кислороде (Система II) молярные массы газа и жидкости отличаются в 16 (!) раз. Поэтому по мере испарения жидкости молярная масса газа может измениться на порядок! Существовавшие модели взрыва пузырьков не учитывали сильное изменение термодинамических параметров газа вследствие химических реакций и межфазного тепло- и массообмена. Добавим, что в

переобогащенных горючим Системах I, а также и в Системах II при достаточно большой массе испаренного углеводородного горючего в продуктах химической реакции могут появляться частички конденсированного углерода (сажа), что также не могло быть принято во внимание в рамках существовавшей практики теоретического описания химических превращений при взрыве пузырьков.

Предложенные нами модели ударно-волновой динамики и взрыва одиночного пузырька [9, 19-22, 68] позволили впервые принять во внимание столь сильное изменение теплового эффекта, молярной массы и показателя адиабаты вследствие химических реакций и межфазного тепло- и массообмена. Они применимы не только к Системам I, но и к Системам II, и к пузырьковым Системам на основе монотоплив, а также к пузырькам при наличии взвешенных в газовой фазе твердых микрочастиц углерода (сажи). Результаты проведенного нами моделирования ударно-волновой динамики и взрыва пузырьков изложены ниже в пункте 2.5.

Взрывные пределы одиночного пузырька как функции амплитуды ударной волны, начального давления и температуры принципиально важны для решения соответствующих проблем взрывобезопасности. Подобные расчеты никем ранее не проводились. В наших работах (см. [24, 42, 49, 53, 60, 65, 74] и монографию [82]) впервые сделан такой расчет для гибридной пузырьковой смеси на основе жидкого циклогексана. Результаты расчета выделены в отдельную Главу 4 настоящей Диссертации. Показано, что взрывное поведение рассматриваемой Системы во многом уникально, т.е. в ней присутствуют взрывные эффекты, не встречающиеся в Системах I и II. А именно, рассматриваемая гибридная пузырьковая Система при достаточно большой начальной температуре обладает нетривиальной способностью к конденсации паров горючего при адиабатическом сжатии и нагреве пузырька в ударной волне. А это существенно расширяет взрывные пределы. Пузырьки, начальная концентрация горючего в которых находится выше Верхнего Концентрационного Предела Воспламенения, могут, тем не менее, взрываться.

В нашем Патенте [33] предложен метод измерения зависимости температуры самовоспламенения газовой смеси от давления, основанный на оптической регистрации процесса ударно-волнового инициирования взрыва одиночных пузырьков. Задавая начальное давление и начальную температуру, и измеряя с помощью высокоскоростной видеосъемки радиус пузырька в момент взрыва, можно, по соответствующим адиабатическим зависимостям температуры и давления газа от плотности определить температуру и давление газа в момент самовоспламенения. Повторение описанного эксперимента при вариации начального давления и температуры позволяет получить зависимость температуры самовоспламенения от давления. При этом следует помнить, что изложенный здесь способ измерения температуры самовоспламенения отличается от стандартного [218, 277]. И ответа на вопрос, каким образом

он с ним соотносится, пока нет. Как нет и соответствующих экспериментов, использующих предложенный метод. Поэтому в выводах к настоящей Главе упоминания предложенного способа измерения температуры самовоспламенения газовой смеси при повышенных давлениях нет.

Наши основные работы по теоретическому моделированию пузырьковой детонации относятся к двум периодам: 1992 году [6] и 1999-2003 годам ([10, 11, 12, 14] и [19, 20]). Перейдем к критическому обзору теоретических моделей пузырьковой детонации, существовавших на данные моменты времени.

К недостаткам раннего теоретического моделирования рассматриваемого процесса относится неадекватное реальности описание движения пузырьковой смеси. Например, в [268, 269, 278, 279] жидкость полагалась несжимаемой, а в [280-282] система нелинейных уравнений гидродинамики сводилась путем линеаризации к модельным квазилинейным уравнениям, которые могут описывать эволюцию профиля давления волны лишь качественно.

Химические превращения в газовой фазе при моделировании волны пузырьковой детонации, как правило, описывались в рамках простых, но физически необоснованных и низкоточных моделей химической кинетики. Они не учитывают сильное изменение термодинамических параметров газа вследствие химических реакций и межфазного тепло- и массообмена. Это относится практически ко всем работам по моделированию пузырьковой детонации: как к работам [268, 269, 278-288], выполненным к 2003 году, так и к более поздним работам [289-303], сделанным уже после завершения наших работ по моделированию пузырьковой детонации.

Все существовавшие (и сделанные уже после завершения наших работ) модели пузырьковой детонации применимы лишь к Системам I, когда горючее и окислитель находятся в газовой фазе, а жидкость является химически инертной. Соответственно, Системы II, а также углеводородо-воздушные гибридные пузырьковые Системы и пузырьковые системы на основе жидких монотоплив никем не рассматривались.

В моделях пузырьковой детонации, представленных в нашей работе [6] и Диссертации С.П. Таратуты [304], а также соответствующих компьютерных кодах, написанных А.В. Троцюком и С.П. Таратутой, автору настоящей Диссертации принадлежит принципиальный алгоритм расчета химических превращений в пузырьках, в том числе при наличии межфазного тепло- и массообмена, основанный на предложенных в Главе 1 настоящей Диссертации приведенных моделях химического равновесия. Это позволяет рассматриваемым моделям пузырьковой детонации впервые учесть сильное изменение термодинамических параметров газа вследствие химических реакций (модели [6] и [304]) и межфазного тепло- и массообмена (модель [304]). Использованный в [304] способ моделирования межфазного тепло- и

массообмена впрыском микрокапель в пузырек и их последующим испарением впервые предложен в нашей работе [9].

Модель [6] применима для Систем I типа. Модель [304] может быть использована как для Систем I типа, так и (впервые в практике теоретического моделирования пузырьковой детонации) Систем II типа. Применение моделей химической кинетики, предложенных в Главе I настоящей Диссертации, допускает модификацию модели [304] на случай пузырьковых смесей на основе жидкого монотоплива (что и было сделано нами для смеси на основе жидкого гидразина (см. пункт 2.8 данной Главы и [14])), и гибридных углеводородо-кислородных пузырьковых смесей.

Результаты выполненных при нашем участии расчетов параметров пузырьковой детонации в Системах I и (впервые) Системах II при атмосферных начальных давлениях, представлены в пункте 2.6 настоящей Главы. Имеется хорошее соответствие с имеющимся экспериментом.

Помимо профиля давления и скорости пузырьковой детонации особую роль во взрывобезопасности пузырьковых систем играет область существования волны в зависимости от объемной доли пузырьков и начального химического состава газа. Расчет области существования пузырьковой детонации в зависимости от объемной концентрации пузырьков и химического состава смеси произведен не был. Наша работа [10] являлась первой, и, по-видимому, остается единственной, в которой на примере водородо-кислородной Системы I сделан расчет рассматриваемой области существования волны. Результаты расчета хорошо соответствуют эксперименту (см. пункт 2.6 настоящей Главы).

Напомним, что процесс, называемый устоявшимся термином “пузырьковая детонация”, является сверхзвуковым по отношению к “равновесной” по физическим процессам скорости звука c_e . В то же время он является дозвуковым по отношению к “замороженной” по физическим процессам скорости звука c_f . Поэтому в такой волне пузырьковой детонации присутствует предвестник и, в отличие от, например, газовой или газокапельной детонации, не происходит скачкообразного изменения параметров на фронте волны. В этой связи возникает вопрос: возможно ли существование детонационных волн, распространяющихся в химически активных пузырьковых средах со сверхзвуковой (относительно не только c_e , но и c_f) скоростью, имеющих, соответственно, передний ударный фронт со скачкообразным изменением параметров волны? Как показано ниже в пункте 2.7, на этот вопрос следует ответить положительно. Действительно, моделирование пузырьковой детонации до начала наших исследований взрывных процессов в химически активных пузырьковых средах проводилось лишь при атмосферных начальных давлениях. Расчет параметров волны пузырьковой детонации при повышенных начальных давлениях никем ранее не проводился. А ведь

увеличение начального давления при фиксированной объемной доле пузырьков ведет к увеличению энергонасыщенности среды, т.е. увеличению запаса химической энергии на единицу массы пузырьковой смеси. Соответственно, следует ожидать, что при увеличении начального давления скорость волны пузырьковой детонации будет увеличиваться и при достаточно большом начальном давлении превысит “замороженную” скорость звука. А это, в свою очередь, приведет к пропаданию предвестника (волна будет двигаться быстрее, чем он) и скачкообразному изменению параметров на фронте волны. По нашему мнению, для такой волны химического превращения термин “пузырьковая детонация” будет более естественным. И действительно, в нашей работе [6] впервые сделан расчет параметров и структуры волны пузырьковой детонации при повышенных начальных давлениях и впервые показана возможность распространения волны пузырьковой детонации со сверхзвуковой скоростью относительно “замороженной” скорости звука. Впоследствии справедливость использованной нами в [6] модели пузырьковой детонации была поставлена под сомнение в [292], поскольку в [6] не учитывались акустические потери. Однако в наших последующих расчетах [11, 12, 19, 20], которые были сделаны по программе, описанной в [304], и в которой акустические потери учтены, получен аналогичный результат и для Системы I и для Системы II: возможность распространения волны со сверхзвуковой относительно “замороженной” скорости звука скоростью. Результаты наших расчетов сверхзвуковых (по “замороженной” скорости звука) режимов распространения детонационной волны представлены в пункте 2.7 настоящей Главы Диссертации.

Несмотря на широкий фронт исследований взрывных процессов в химически активных пузырьковых смесях, вне рамок теоретического и экспериментального изучения оставались пузырьковые Системы на основе жидких монотоплив. В нашей работе [14] впервые рассчитана скорость детонации в пузырьковой смеси на основе жидкого монотоплива (гидразина). Для этого нами выполнена адаптация компьютерного кода [304] к рассматриваемой пузырьковой смеси в той его части, которая описывает химическую реакцию.

В нашей работе [74] впервые высказано предположение (и приведено соответствующее обоснование) о том, что взрывное поведение пузырьковых смесей, содержащих жидкое монотопливо, должно иметь ряд существенных особенностей, отличающих такие смеси от всех остальных химически активных пузырьковых сред. К числу таких особенностей относятся, в частности, принципиальные возможности (i) многократного взрыва одиночного пузырька при его нагружении серией ударных волн и (ii) многократного прохождения детонационной волны по жидкости с распределенными в ней пузырьками.

Пузырьковые среды с химически активной газовой фазой рассматривались в научной литературе как акустический аналог лазерных систем (акустический “лазер”) и вероятный

источник мощного акустического излучения (см. работы по инициированию волн пузырьковой детонации вследствие столкновения слабых ударных волн, волн разрежения, а также фокусировки ударных волн (см. работы [305-307] и монографию [237]). Недостатком традиционно предлагавшихся схем “акустического лазера” является невозможность многократного прохождения детонационной волны по пузырьковой среде: после однократного прохождения волны необходимо использовать “свежую” пузырьковую смесь. В нашей работе [74] отмечена физическая аналогия между испарением жидкого монотоплива на фазе сжатия и “накачкой” “обычного” лазера, а также хорошо известную (см., например, [237]) способность пузырьковых кластеров к когерентному поглощению и последующему переизлучению акустических сигналов, и предложено использовать многократное прохождение детонационной волны по пузырьковой среде на основе жидких монотоплив для генерации серии мощных акустических сигналов в окружающем пространстве. По рассматриваемой пузырьковой системе волна пузырьковой детонации может проходить несколько раз, периодически отражаясь от границы раздела пузырьковой и чистой жидкости и генерируя в жидкости мощные периодические акустические сигналы амплитудой в сотни атмосфер.

Ниже, в пункте 2.8, представлены наши исследования взрывного поведения пузырьковых сред на основе жидких монотоплив, изложенные в [14, 74]:

- обоснована принципиальная возможность (i) многократного взрыва одиночного пузырька при его последовательном ударно-волновом нагружении и (ii) многократного прохождения детонационной волны по жидкости с распределенными в ней пузырьками;

- рассчитаны параметры пузырьковой детонации на основе жидкого монотоплива (гидразина);

- изложена концепция акустического аналога лазерных систем “акустического лазера” на основе жидкого монотоплива и предложена принципиальная схема генератора серии мощных акустических сигналов в окружающем пространстве.

Для полноты описания современного состояния теоретических исследований пузырьковой детонации сделаем краткий обзор физико-математических моделей данного процесса, разработанных после завершения автором настоящей Диссертации теоретического моделирования волны пузырьковой детонации.

В цикле теоретических работ [294-296] удалось впервые принять во внимание, что экспериментально наблюдаемый профиль давления волны пузырьковой детонации состоит из набора мощных и коротких случайных пульсаций с амплитудой до 500-800 атм и длительностью 5-10 мкс. Использована обнаруженная в эксперименте схожесть волны пузырьковой детонации с уединенной волной в пузырьковой среде и учтено дискретное расположение пузырьков в жидкости. Неоспоримым достоинством моделей является

возможность описания профиля давления волны как набора коротких импульсов. Волна детонации в моделях [294-296] формируется из пульсаций давления, возникающих в результате действия осредненного поля давления от послойно расположенных пузырьков. Полученный в расчетах профиль давления, состоящий из мощных и коротких пульсаций, а также его длительность, хорошо соответствуют эксперименту. Недостатком модели является ее незамкнутость (в частности, невозможность рассчитывать скорость детонационной волны и ее зависимость от начального давления). Рассматриваемые модели применимы лишь к пузырьковым Системам I и гибридным пузырьковым Системам. Зависимость термодинамических параметров газа от давления и температуры в моделях не учитывается.

В работе [297] рассмотрено инициирование волны пузырьковой детонации и ее прохождение через границу пузырьковых сред с различной объемной долей газовой фазы. Динамика детонационных волн в жидкости с пузырьками газа, когда пузырьки находятся в виде трубчатого кластера в приосевой области трубы и в виде кольцевого пузырькового слоя рассчитана в [298]. В [299] показана возможность инициирования слабым импульсом давления детонационной волны в канале с помощью входного сужающегося отверстия. Динамика осесимметричных детонационных волн в круглой трубе, содержащей кольцевой пузырьковый слой, внутри которого находится чистая жидкость или пузырьковая смесь с инертным газом, рассмотрена в [300]. Эволюция детонационных волн в пузырьковой жидкости, содержащей смесь пузырьков горючего газа и пузырьков химически инертного газа, рассмотрена в [301]. В [302] моделируется течение пузырьковой жидкости, состоящей из смеси пузырьков со взрывчатым и инертным газами в сужающихся каналах. Показано, что возможно инициирование пузырьковой детонации слабыми ударными волнами. Расчет отражения и преломления волны пузырьковой детонации от границы раздела пузырьковой и чистой жидкости и передачи волны пузырьковой детонации через слой жидкости без пузырьков сделан в работе [303]. Рассматриваемые модели [294-303] безусловно, являются развитием теории пузырьковой детонации, прежде всего в части моделирования распространения детонационных волн в неоднородных пузырьковых средах и инициирования пузырьковой детонации в сужающихся каналах. Но при этом следует отметить, что они рассматривают лишь пузырьковые Системы I типа. Изменение термодинамических параметров газа вследствие химических реакций и межфазного тепло- и массообмена в рамках этих моделей не учитывалось.

Особо следует выделить работу Д.В. Воронина [308], в которой для Системы I выполнены численные двумерные расчеты взаимодействия химически активного пузырька в воде с акустическими волнами и процесса передачи детонации от одного пузырька к другому вдоль цепочки крупных пузырьков (данная работа являлась продолжением исследования [309]).

Расчеты выполнены с выделением границ между фазами, а не по модели Иорданского-Когаркован Вингардена, в рамках которой построено большинство теоретических моделей пузырьковой детонации. Химическая реакция описывались по модели химической кинетики, частично разработанной в Главе 1 настоящей Диссертации, что позволило учесть сильное непостоянство молярной массы газа и тепловыделения в пузырьке. В расчете показана возможность взрыва пузырька при его несферическом сжатии с образованием кумулятивной струи, в окрестности которой имеет место фокусировка сходящихся ударных волн. В результате чего может произойти взрывное воспламенение газа. При этом средняя температура газа в пузырьке может быть существенно ниже температуры самовоспламенения. То есть взрыв может происходить даже в отсутствие коллапса пузырька. Этот результат в какой-то мере пересекается с результатами нашей работы [27, 29], представленными в пункте 2.3 данной Главы Диссертации по инициированию взрыва пузырька преломленными из жидкости в газ ударными волнами. И в нашей работе [27, 29], и в работе [308] взрывное воспламенение происходило при локальном повышении давления внутри пузырька. Только в нашей работе это вызвано повышением температуры за преломленной ударной волной, в то время как в [108] это связано с образованием кумулятивной струйки и фокусировкой ударных волн.

Завершая настоящее Введение, кратко суммируем основные взаимосвязанные задачи и вопросы, решению которых были посвящены наши исследования взрывных и детонационных процессов в химически активных пузырьковых средах [6, 9-12, 14, 19, 20-22, 24, 25, 27, 29, 32, 33, 42, 49, 53, 60, 65, 68, 74, 82], представленные в данной Главе Диссертации.

1. Исследование физической картины взаимодействия волны газовой детонации, используемой для инициирования взрывных процессов в химически активной пузырьковой среде, с границей раздела фаз.

Расчет параметров установки для генерации ударных волн в пузырьковой смеси ударом свободно падающего тела о ее поверхность.

2. Разработка способа измерения взрывных характеристик газовой смеси при повышенных давлениях и температурах, основанного на процессе ударно-волнового инициирования взрыва пузырька.

3. Исследование возможности инициирования предварительно сжатых пузырьков преломленными ударными волнами.

4. Моделирование ударно-волновой динамики и взрыва одиночных пузырьков. Разработка соответствующей физико-математической модели, учитывающей механическое перемешивание фаз и сдвиг химического равновесия, и применимой для пузырьковых Систем I и II типа, гибридных Систем и Систем на основе жидких монотоплив.

5. Моделирование пузырьковой детонации. Разработка модели пузырьковой детонации в части описания химических превращений при наличии межфазного тепло- и массообмена и механического перемешивания фаз и применимой для пузырьковых Систем, в которых горючее и окислитель находятся в одной и разных фазах, гибридных Систем и Систем на основе жидких монотоплив. Расчет параметров и пределов детонационной волны в зависимости от химического состава пузырьковой смеси и объемной доли пузырьков.

6. Исследование возможности и условий существования детонационных волн в пузырьковых средах, распространяющихся со сверхзвуковой (относительно “замороженной” по физическим процессам скорости звука) скоростью и имеющих скачок давления на переднем фронте.

7. Анализ периодических взрывных процессов в пузырьковых средах на основе жидкого монотоплива. Разработка концепции “акустического лазера” на основе детонации монотопливных пузырьковых систем.

2.2. Исследование инициирования ударной волны в химически активной пузырьковой смеси

2.2.1. Исследование характера взаимодействия волны газовой детонации при ее нормальном падении на поверхность пузырьковой жидкости

Оптическая регистрация процесса отражения волны газовой детонации от поверхности химически активной пузырьковой смеси выполнена К. Митропетросом (K. Mitropetros) и Х. Хиеронимусом (H. Hieronymus) по инициативе автора настоящей Диссертации (см. нашу работу [32]). Эксперименты проводились на установке, показанной на рисунке 2.1. Оптические наблюдения дополнялись измерением профилей давления над и под поверхностью жидкости. Высокоскоростная видеосъемка проводилась цифровой камерой Shimazu (скорость видеосъемки до 1.000.000 кадров в секунду) через окно круглой формы. Уровень жидкости соответствовал середине окна. Состав газа: $C_2H_2 + 3O_2$, в качестве жидкости использовался циклогексан, через который барботировались пузырьки кислорода.

Результаты высокоскоростной видеосъемки процесса отражения детонационной волны от поверхности чистой жидкости представлены на рисунке 2.2. Момент удара детонационной волны о поверхность жидкости показан на втором снимке. Положение отраженной ударной волны в газе хорошо видно на третьем снимке. Ударная волна в жидкости трудноразличима. Газ позади фронта ударной волны более светлый. На снимках, соответствующих 150-800 мкс видно формирование двух структур над и под поверхностью жидкости (они отмечены стрелочками на последнем снимке).

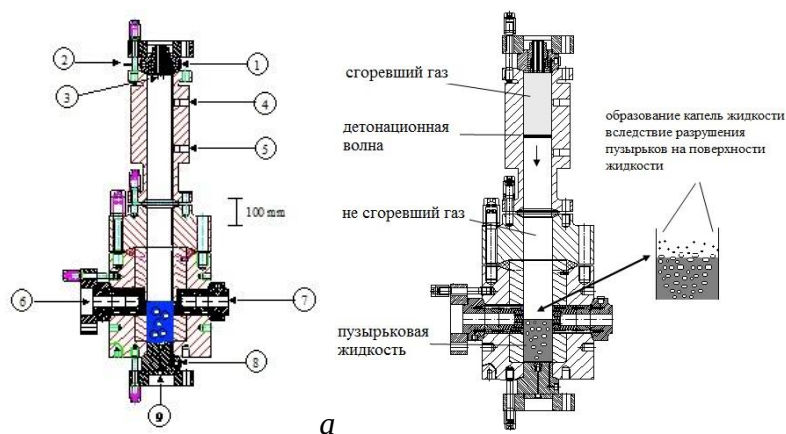


Рисунок 2.1. Схема экспериментальной установки для изучения взрыва пузырьковых смесей.

Поверхность жидкости расположена на уровне середины оптического окна.

а: (1) и (2) – напуск и выпуск газа, (3) – взрывающаяся проволоочка, (4-7) - положения датчиков давления, (8) – выпуск жидкости, (9) - генератор пузырьков.

б: распространение детонационной волны и образование капель горючего вследствие разрушения пузырьков на и вблизи поверхности жидкости.

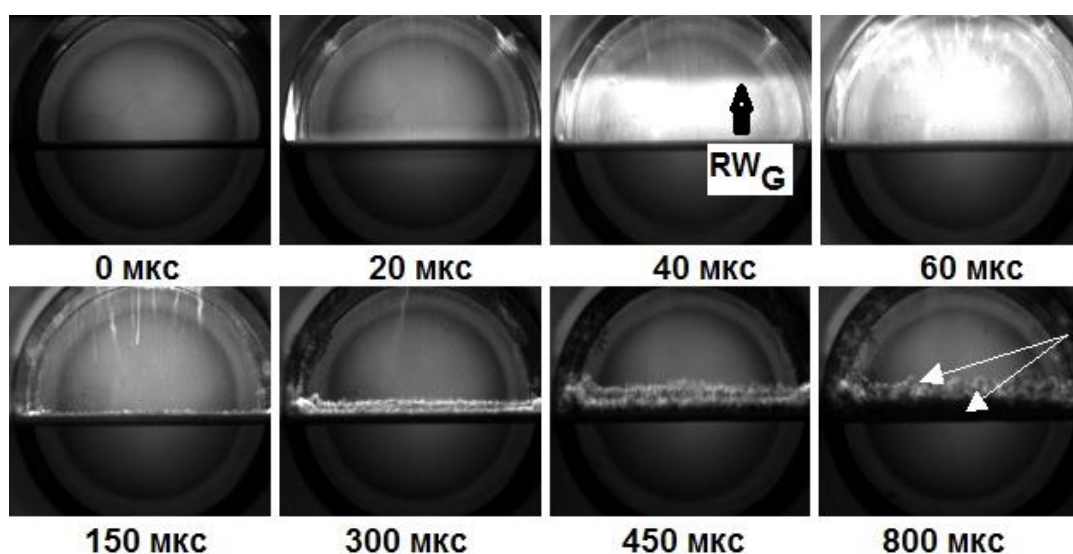


Рис. 2.2. Процесс отражения детонационной волны от поверхности жидкого циклогексана (пузырьков нет). Состав газа: $C_2H_2 + 3O_2$. Скорость съемки: 100 000 кадров в секунду. Время экспозиции каждого кадра 10 мкс. Стрелочки соответствуют двум структурам, формирующимся под и над поверхностью жидкости.

Природа нижней структуры следующая. Вследствие смачиваемости жидкости, на границе соприкосновения жидкой поверхности и стекла образуется мениск. Поэтому жидкая поверхность до момента взаимодействия детонационной волны с жидкостью видна как достаточно толстая темная полоса шириной 3,2 мм. Затем, вследствие взаимодействия с

падающей детонационной волной и отраженной ударной волной толщина полосы увеличивается до 7,6 мм (см. последний кадр): мениск вследствие повышенного давления в газовой фазе и движения газа “растекается” по стеклу и, соответственно, его высота увеличивается.

Наличие поперечных волн в падающей детонационной волне приводит к турбулизации газа, образованию неустойчивостей на поверхности жидкости и срыву с нее микрокапель. Таким образом, верхняя структура представляет собой облако турбулентного погранслоя с интенсивным тепло- и массообменом, интенсифицируемым механическим перемешиванием фаз. Толщина верхней структуры достигает 9,5 мм к моменту времени 460 мкс, после чего уменьшается до 4,4 мм (см. последний кадр).

Результаты высокоскоростной видеосъемки процесса отражения детонационной волны от поверхности пузырьковой жидкости представлены на рис. 2.3. По сравнению с экспериментом, представленным на рис. 2.2, скорость видеосъемки увеличена в 5 раз. Момент удара детонационной волны о поверхность жидкости соответствует второму кадру. Положение отраженных ударных волн в газе и жидкости хорошо видно на четвертом и пятом кадрах. Излучение газа за фронтом ударной волны со временем ослабевает (см. два последних кадра).

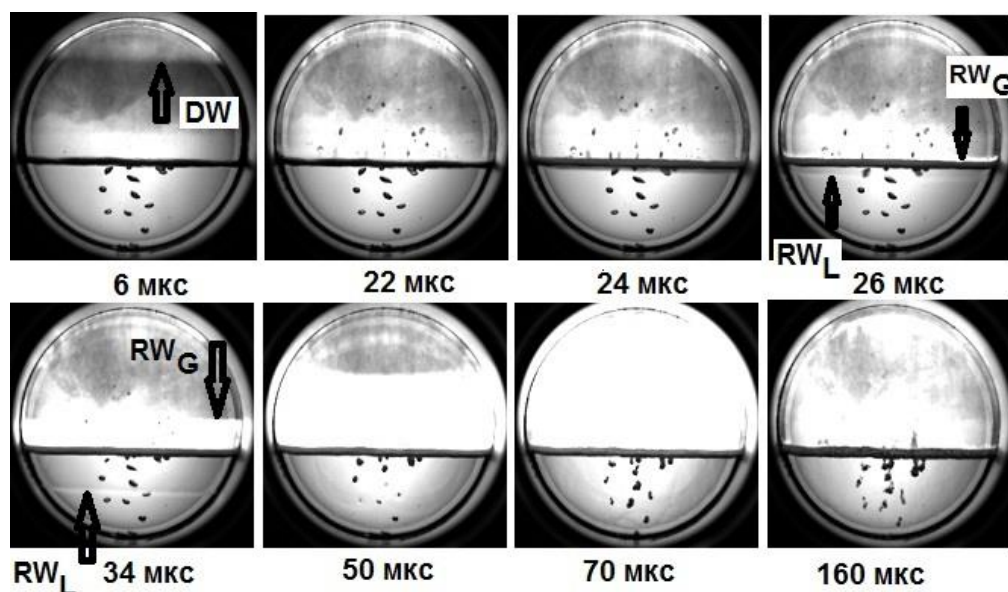


Рис. 2.3. Процесс отражения детонационной волны от поверхности жидкого циклогексана при наличии пузырьков. Начальный состав газа: $C_2H_2 + 3O_2$. Скорость съемки: 500 000 кадров в секунду. Поток газа со дна сосуда, образующий пузырьки: 0.18 литров/минуту в течении 50 с. Время экспозиции каждого кадра 2 мкс.

На рис. 2.4 представлен эксперимент с практически теми же параметрами, что и на рис. 2.3. Но время видеосъемки увеличено, а чувствительность оптической системы изменена таким

образом, чтобы хорошо различать процессы на поверхности жидкости. Момент удара детонационной волны о поверхность жидкости соответствует второму кадру.

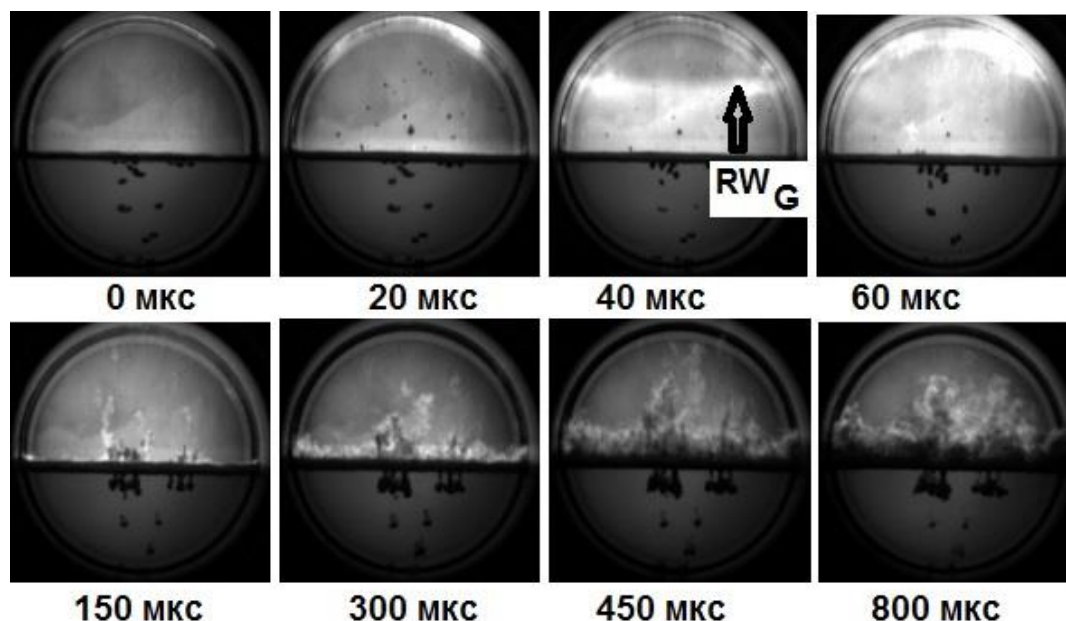


Рис. 2.4. Процесс отражения детонационной волны от поверхности жидкого циклогексана при наличии пузырьков. Начальный состав газа: $C_2H_2 + 3O_2$. Скорость съемки: 100 000 кадров в секунду. Время экспозиции каждого кадра 10 мкс. Поток газа со дна сосуда, образующий пузырьки: 0.18 литров/минуту в течении 10 с.

Как видно из рис. 2.3 и 2.4, за фронтом детонационной волны появляются черные точки. Природа их состоит в следующем. Пузырьки на поверхности жидкости лопаются, образуя микрокапли жидкости. Малый размер микрокапель не позволяет оптической системе их различить. Прохождение детонационной волны приводит к дроблению микрокапель (и, возможно, к их воспламенению). В результате чего облако осколков, существенно превышающее по размеру первоначальную микрокаплю, становится видимым используемой оптической системой. Имеет место и растекание микрокапель по стеклу, увеличивающее ее размер (подобно тому, как это имеет место при попадании частиц дождя на стекло). В результате микрокапля также становится видимой.

Другой очень интересный наблюдаемый эффект состоит в следующем (рис. 2.3 и 2.4). Ударная волна в жидкости приводит к несимметричному схлопыванию пузырьков, находящихся у поверхности жидкости. В результате образуются кумулятивные струйки, направленные вверх и пробивающие поверхность жидкости (так называемый “султан-эффект”). Образование и последующее разрушение кумулятивных струек приводит к существенной интенсификации тепло- и массообмена между газом и жидкостью. Обратим внимание на то, что обычно “султан-эффект” наблюдается при взрыве заряда конденсированного вещества у

поверхности жидкости, образовании и последующем несимметричном схлопывании пузыря. В случае же пузырьковой жидкости несимметричное схлопывание пузырьков с образованием кумулятивных струй есть результат “внешнего” воздействия – сжатия в ударной волне.

Результат нагружения поверхности жидкости детонационной волной при существенно большем (приблизительно в 65 раз) потоке газа, чем в экспериментах, соответствующих рис. 2.3 и 2.4, представлен на рис. 2.5. Момент удара детонационной волны по поверхности жидкости соответствует 20 мкс. Видно формирование облака аэрозоля за отраженной ударной волной, высота которого может превышать 5 см, и пленки жидкости на поверхности стекла (см. кадры, начиная с третьего).

Итак, проведены эксперименты по инициированию ударной волны в чистой и пузырьковой жидкости путем отражения детонационной волны от ее поверхности. Получены следующие результаты.

1. Разрушение пузырьков на поверхности жидкости служит источником аэрозоля. Когда расход пузырьков становится достаточно большим, на стенках сосуда и оптических окнах появляется пленка жидкости.
2. Аэрозоль образуется также вследствие падения и отражения детонационной волны на поверхности жидкости. Например, имеет место образование микроструек жидкости (“султан-эффект”) и разрушение жидкого мениска.
3. Наличие частиц аэрозоля вследствие механического перемешивания фаз приводит к интенсификации межфазного тепло- и массообмена за фронтом падающей детонационной волны и фронтом отраженной ударной волны по сравнению с аналогичными процессами на гладкой поверхности жидкости без пузырьков.

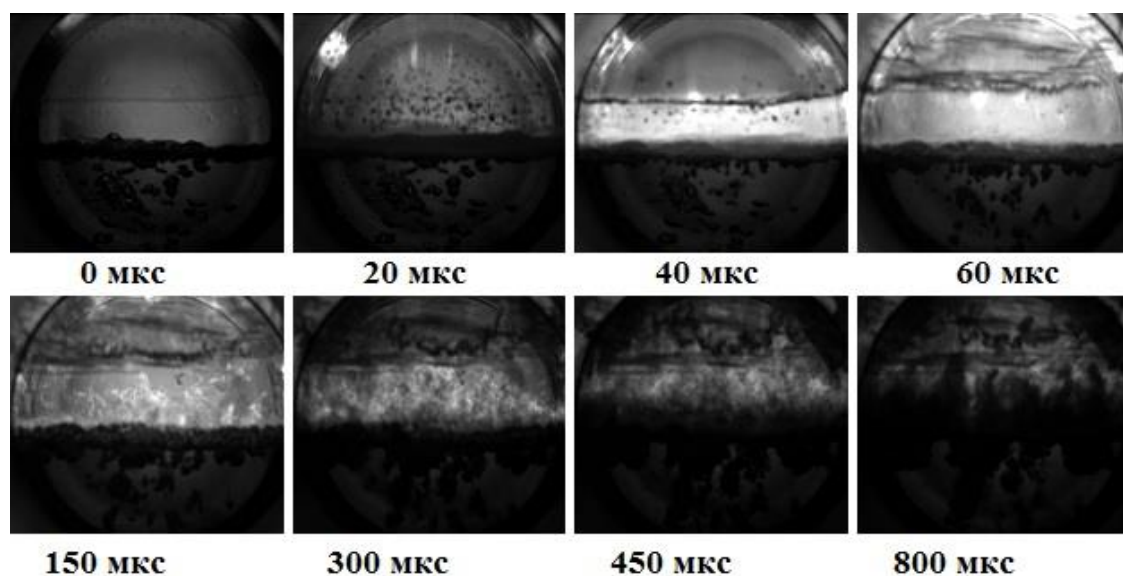


Рис. 2.5. Процесс отражения детонационной волны от поверхности жидкого циклогексана при наличии пузырьков. Начальный состав газа: $C_2H_2 + 3O_2$. Скорость съемки: 100 000 кадров в секунду. Время экспозиции каждого кадра 10 мкс. Поток газа со дна сосуда, образующий пузырьки: 12 литров/минуту в течении 120 с.

Если в химическом реакторе, который содержит химически активную пузырьковую среду на основе жидкого углеводорода (например, реактор, где осуществляется жидкофазное окисление углеводородов), произойдет неконтролируемый взрыв (детонация) газа над поверхностью пузырьковой смеси, который приведет к разгерметизации реактора, то испарение жидкости, интенсифицируемое механическим перемешиванием фаз (см. выше), и смешение паров горючего с атмосферным воздухом, может приводить к образованию свежей взрывчатой смеси, и (при наличии источника воспламенения) ее вторичному взрыву. Описанный процесс может неоднократно повториться. Проведенные нами в [32] оценки показали, что масса жидкости, которая может испариться вследствие теплообмена с горячими продуктами детонационной волны, может в несколько раз превышать первоначальную массу газа.

2.2.2. Механическая генерация ударной волны в химически активной пузырьковой смеси

Недостатки метода инициирования ударных волн в химически активной пузырьковой жидкости путем отражения волны газовой детонации от ее поверхности (см. параграф 2.1 настоящей Главы) послужили причиной разработки и создания установки по механической генерации ударных волн в жидкости путем удара свободно падающего твердого тела о ее поверхность (см. отчет [266]). Инициатива создания установки и расчет ее параметров принадлежат автору настоящей Диссертации. Параметры ударных волн, которые закладывались в установку, следующие: максимальное давление ударной волны – порядка сотни атмосфер, длительность – порядка сотни микросекунд. Именно такие характерные параметры имеют и ударные волны, генерируемые отражением волны газовой детонации от поверхности жидкости [32]. Для жидкости и твердого тела подобные ударные волны можно рассматривать как акустические. Поэтому поставленная инженерная задача решалась методом *P-u* диаграмм (ударные адиабаты в *P-u* плоскости являются прямыми) и принципиальной сложности не представляет. Решение данной инженерной задачи в виду своей простоты здесь не приводится. Из расчетов следует, что амплитуда ударной волны в жидкости при падении твердого тела на ее поверхность есть функция скорости тела в момент удара (которая определяется высотой, с которой происходит падение) и соотношения между акустическими сопротивлениями твердого тела и жидкости. Напомним, что акустическое сопротивление сплошной среды есть произведение плотности на скорость звука. Оно зависит от материала среды. Длительность

ударной волны определяется удвоенной длиной твердого тела, деленной на скорость звука в нем. Приведенные формулы позволяют легко подбирать скорость тела (высоту его падения), его длину и материал, из которого оно изготовлено, для получения заданной амплитуды ударной волны в жидкость. В наших экспериментах использовалось твердое тело, изготовленное из стали. Падение стального тела с высоты около пяти метров (что обеспечивает его скорость около десяти метров в секунду) обеспечивает генерацию ударной волны в воде амплитудой в полторы сотни атмосфер. Длительность сигнала порядка сотни микросекунд обеспечивается длиной тела, равной десяткам сантиметров.

В экспериментах инициировались взрывы кислородсодержащих пузырьков, находящихся в жидком циклогексане.

В процессе тестовых экспериментов выяснилось, что возмущения, вызываемые проходящими через поверхность жидкости пузырьками, равно как и газовая прослойка между нижней поверхностью тела и поверхностью жидкости препятствуют генерации волны сжатия с достаточно резким фронтом. Поэтому были сделаны аналогичные расчеты для случая удара падающего тела на поверхность другого тела, погруженного в пузырьковую жидкость (здесь не приводятся). Погруженное в жидкость тело также изготавливалось из стали. На рис. 2.6 показаны фотографии обсуждаемой экспериментальной установки по генерированию ударных волн в пузырьковой смеси. Твердое тело поднималось на нужную высоту электромотором и падало вниз по двум направляющим. На рис. 2.6(а) показано цилиндрическое тело, поднятое вверх. На рис. 2.6(б) показано твердое тело, упавшее вниз и ударившее поверхность другого тела, погруженного в пузырьковую жидкость.

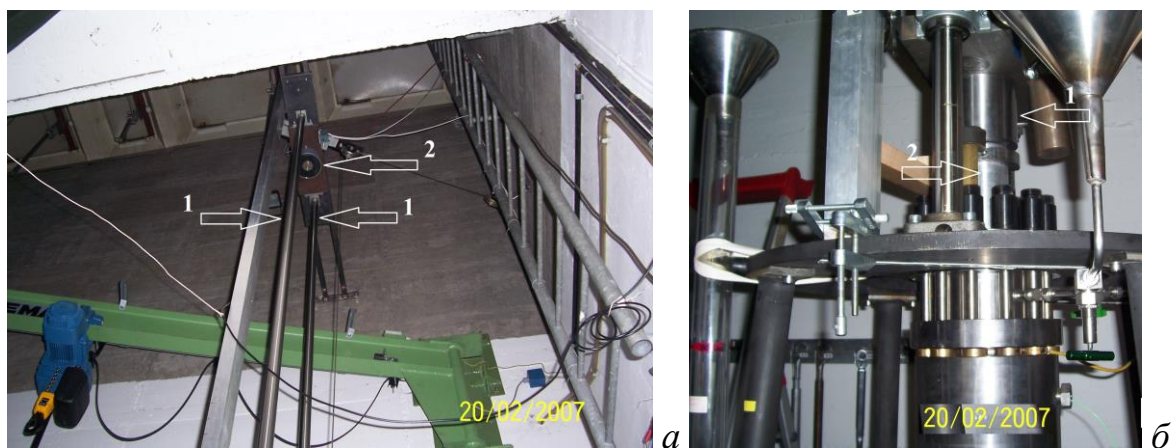


Рис. 2.6. Установка для генерации ударной волны в химически активной пузырьковой жидкости и инициирования взрыва пузырьков путем удара свободно падающего тела на поверхность другого тела, погруженного в жидкость.

а: 1 – направляющие, 2 - твердое тело, поднятое вверх.

б: 1 – твердое тело, упавшее вниз и ударившее поверхность другого тела 2, погруженного в пузырьковую жидкость.

Итак, выполнены расчеты, на основании которых создано устройство для инициирования ударной волны амплитудой порядка сотни атмосфер в пузырьковой среде путем падения (со скоростью нескольких метров в секунду) твердого тела на ее поверхность или на поверхность другого твердого тела, частично погруженного в пузырьковую среду.

2.3. Инициирование взрыва пузырьков химически активного газа преломленными ударными волнами

В данном параграфе приводятся результаты наших экспериментальных и теоретических исследований воспламенения предварительно сжатых пузырьков преломленными ударными волнами [27, 29]. В проведенных экспериментах при падении первичной ударной волны на пузырьковый кластер, происходило сжатие пузырьков, часть из которых взрывалась и порождала вторичные ударные волны в жидкости. При взаимодействии вторичных ударных волн с поверхностью сжатых, но не взорвавшихся в первичной ударной волне пузырьков, происходило их преломление в газ, которое и вызывало взрыв. Проведены расчеты, иллюстрирующие полученные экспериментальные данные.

2.3.1. Экспериментальное наблюдение воспламенения пузырьков преломленными ударными волнами

Экспериментальное наблюдение проводилось на установке, описанной выше в параграфе 2.2.1. Типичные результаты эксперимента представлены на рис. 2.7, 2.8. На рис. 2.7 хорошо видно сжатие пузырька, взрыв газа внутри него, расширение пузырька и формирование вторичной ударной волны. Начало отсчета времени $t = 0$ на рис. 2.8 соответствует моменту, когда первичная ударная волна в жидкости, созданная при отражении детонационной волны в газе от границы раздела газ-жидкость, находилась на верхней границе оптического окна. Она видна на снимке, соответствующем $t = 8$ мкс. После ее прохождения начинается сжатие пузырьков. Формируются и кумулятивные струйки жидкости, пробивающие пузырьки (например, струйка в пузырьке № 3, кадры, соответствующие 22 мкс и 29 мкс). Сжатие пузырьков и соответствующее повышение давления и температуры приводит к взрыву части пузырьков (рис. 2.8, 33 мкс, пузырьки №№ 1, 3).

Взрыв пузырьков в первичной ударной волне и их последующее расширение порождает вторичные ударные волны. Эти вторичные ударные волны достигают поверхности сжатого, но не взорвавшегося в силу тех или иных причин пузырька № 2, практически одновременно (рис. 2.8,

35 мкс). В момент падения вторичных волн на поверхность пузырька происходит взрыв. Взрыв инициируется преломленными ударными волнами, распространяющимися по газу в пузырьке. Доказательством этому служит то, что взрыв происходит “мгновенно”, т.е. от момента падения вторичных ударных волн на поверхность пузырька и до момента взрыва пузырек практически не успевает изменить свой размер (и, соответственно, изменить давление и температуру газа вследствие сжатия). При этом вторичные ударные волны проходят за этот промежуток времени расстояние, не превышающее размер сжатого пузырька. В свою очередь, взрыв пузырька № 2 порождает новую вторичную ударную волну, которая инициирует пузырек № 4 (рис. 2.8, 38 мкс). Отметим, что оценки, базирующиеся на измерении радиуса пузырьков, показывают, что увеличение акустического сопротивления не взорвавшихся пузырьков к моменту падения на них вторичных ударных волн, составляет два порядка величины.

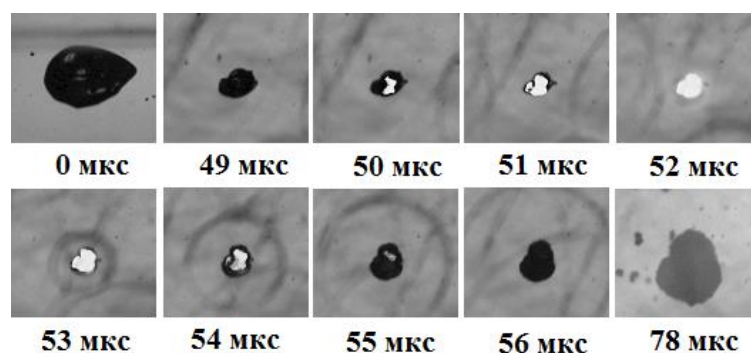
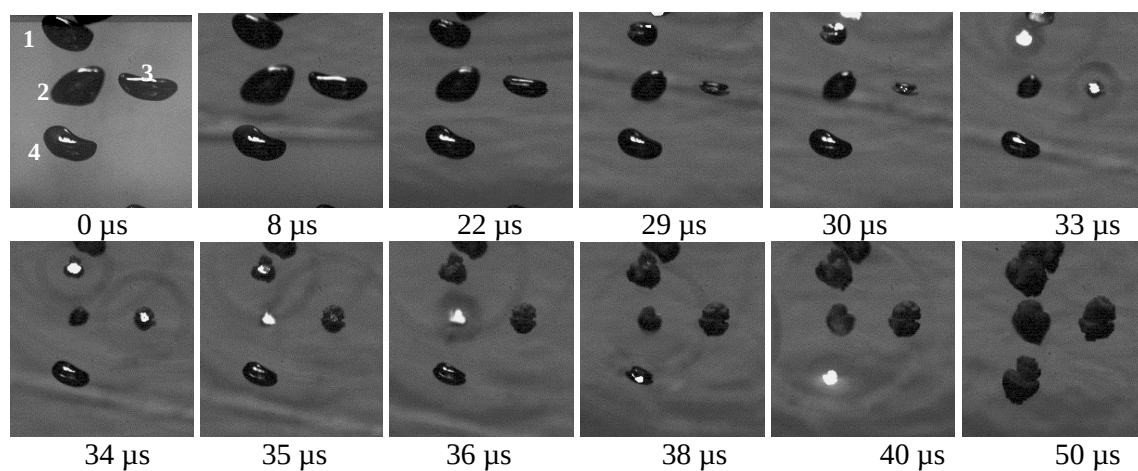


Рис. 2.7. Процесс взрыва одиночного пузырька при его сжатии в ударной волне [33]. Пузырек находится в жидком циклогексане и содержит смесь кислорода и насыщенных паров циклогексана. Скорость съемки: 1000000 кадров в секунду. Начальный эквивалентный диаметр пузырька: 7,2 мм.



a

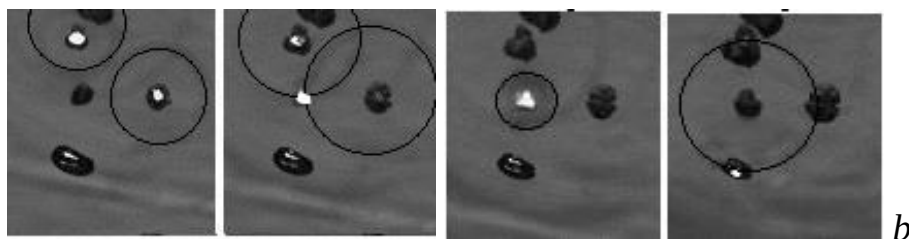


Рис. 2.8. Иницирование пузырьков первичной ударной волной и преломленными вторичными ударными волнами. Эквивалентный диаметр пузырьков №№ 1-4: 3.7 мм, 4.1 мм, 3.6 мм и 3.6 мм, соответственно.

a – общий вид процесса;

b – кадры, соответствующие 34, 35, 36 и 38 мкс; для более четкого изображения при печати фотографий на бумаге ударные волны от взрыва 1 и 3 пузырьков (34, 35 мкс) и 2 пузырька (36 и 38 мкс) выделены черным цветом.

2.3.2. Расчет иницирования пузырька преломленной ударной волной

Проиллюстрируем полученные экспериментальные результаты очень простой теоретической оценкой, сделанной нами в [29]. Рассмотрим сценарий, представленный на рис. 2.8. По жидкости (циклогексану) с находящимися внутри нее двумя кислородсодержащими пузырьками распространяется первичная ударная волна SW_L . Для обоих пузырьков начальное акустическое сопротивление газа на три порядка меньше акустического сопротивления жидкости. В результате взаимодействия первичной волны с поверхностью каждого из пузырьков внутрь газа будет распространяться преломленная волна. В силу малости акустического сопротивления газа, преломленными волнами можно пренебречь. Пусть, далее, сжатие одного из пузырьков в поле давления первичной ударной волны приводит к взрыву, а сжатие другого – нет. В момент взрыва радиус пузырька равен R_{ign} , а давление P_{ign} . Взрыв пузырька приводит к излучению вторичной сферической ударной волны SW_b , начальная амплитуда которой близка к P_{ign} . Вторичная волна достигает поверхности не взорвавшегося пузырька, внутрь которого пойдет преломленная ударная волна SW_{ref} . Полагаем, что к этому моменту времени колебания пузырька, вызванные первичной ударной волной, уже затухли.

Динамику и взрыв пузырька будем описывать по модели, представленной ниже в пункте 2.5 данной Главы Диссертации. Полагаем, что плоская первичная ударная волна имеет постоянный профиль с амплитудой 40 атм.

Полагая сжатие пузырька адиабатическим, можно рассчитать плотность и температуру газа в пузырьке (параметры перед фронтом преломленной волны в газе), когда на его поверхность падает вторичная ударная волна.

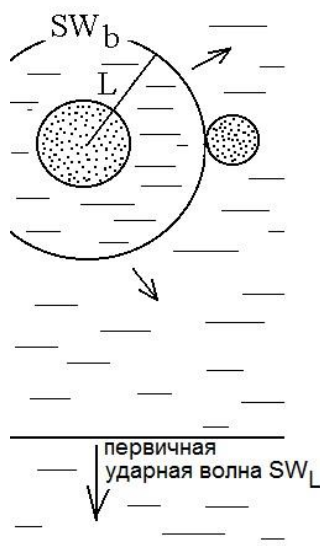


Рис. 2.9. Схема процесса инициирования взрыва предварительно сжатого пузырька преломленной ударной волной.

Параметры преломленной ударной волны (скорость u_{ref} , давление P_{ref} , температуру T_{ref}) получим из расчета распада газодинамического разрыва на границе раздела газ-жидкость в одномерном приближении и соотношений на фронте ударной волны в газе. Давление и температура за фронтом волны позволяют рассчитать величину периода индукции τ .

Если величина τ меньше или порядка нескольких (скажем, одной – трех) микросекунд, то инициирование пузырька есть результат преломления вторичной ударной волны в газ. Инициирование пузырька происходит “мгновенно”, поскольку за время τ изменение объема пузырька (и, соответственно, давления и температуры газа в нем) вследствие его сжатия в поле давления вторичной ударной волны пренебрежимо мало. Вторичная ударная волна проходит при этом расстояние, сравнимое или даже не превышающее размер сжатого пузырька. “Мгновенность” взрыва свидетельствует о том, что инициирования пузырька вследствие его сжатия в поле давления вторичной ударной волны не происходит. [Конечно, можно предположить, что воспламенение пузырьков № 2 и 4 вследствие адиабатического сжатия в поле давления первичной ударной волны, происходит как раз в момент взаимодействия вторичных ударных волны с их поверхностями. Но это маловероятно.]

Результаты оценки параметров преломленной ударной волны представлены на рис. 2.10. Видно, что инициирование пузырька преломленной ударной волной вполне возможно. Это происходит в том случае, если пузырьки находятся достаточно близко друг к другу. Например, если $L/R_{ign} \leq 2.8$, то $\tau \leq 3$ мкс (“мгновенный” взрыв, рис. 2.10(d)).

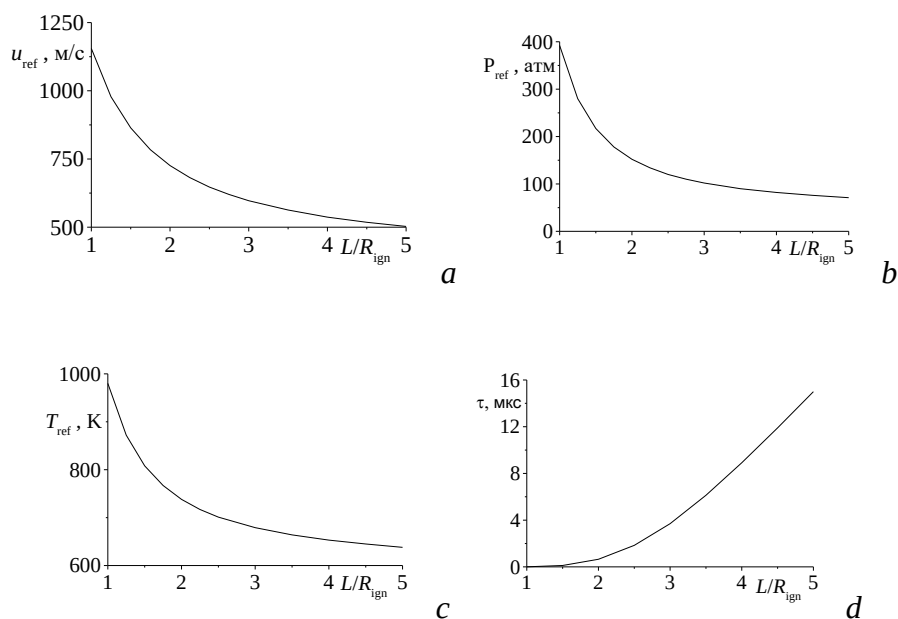


Рис. 2.10. Параметры за фронтом преломленной ударной волны. L – расстояние от центра взорвавшегося пузырька до поверхности сжатого пузырька.

Таким образом, в пункте 2.3 Диссертации зарегистрировано инициирование взрыва химически активных пузырьков преломленными в газ вторичными ударными волнами, порожденными взрывами соседних пузырьков. Необходимым условием такого инициирования является предварительное сжатие пузырьков в первичной ударной волне, повышающее акустическое сопротивление газа. Обнаруженный эффект подкреплён оценкой температуры газа в пузырьке за фронтом преломленной волны, которая, при достаточно близком расстоянии между взорвавшимся и сжатым пузырьком, превышает температуру самовоспламенения.

Рассмотренный механизм инициирования взрыва пузырьков может иметь место и в волне пузырьковой детонации (особенно вблизи пределов распространения волны). В рамках существующей практики теоретического моделирования пузырьковой детонации этот механизм не учитывается.

По-видимому, инициирование пузырьков преломленными ударными волнами необходимо принимать во внимание и при моделировании взрывных процессов в химически активных пузырьковых смесях с высоким начальным давлением. Это связано с тем, что вследствие высокого начального давления в смеси акустическое сопротивление газа в пузырьках также велико, вследствие чего возможно инициирование взрыва пузырьков вследствие преломления в газ первичной ударной волны. Напомним, что наши работы [6, 11, 12, 19, 20], которые изложены в пункте 2.7 настоящей Главы, являются первыми и до настоящего времени единственными, где проведено моделирование детонационной волны в химически активных пузырьковых смесях с

высоким начальным давлением. Преломленные в газ ударные волны в качестве источника инициирования в этих работах не рассматривались.

2.4. Измерение скорости волны химического превращения, распространяющейся по газу в пузырьке при его взрыве вследствие сжатия в ударной волне

По инициативе и при участии автора настоящей Диссертации, на основании экспериментов по высокоскоростной оптической регистрации взрывов одиночных кислородсодержащих пузырьков в жидком циклогексане, вызванных их сжатием в ударной волне [25, 27, 29, 265, 266], измерялась средняя характерная видимая скорость распространения волны химического превращения по газовой фазе. Видеосъемка производилась в ВАМ К. Митропетросом (K. Mitropetros) и Х. Хиеронимусом (H. Hieronymus). Типичная кинограмма взрыва пузырька приведена на рис. 2.7. (см. иллюстрацию в нашем Патенте [33], а также [265, 266]). Согласно этой кинограмме, видимая скорость волны химического превращения, распространяющейся внутри пузырька, составляла порядка 800 м/с. То есть имела место дефлаграционная волна. Изменение радиуса пузырька за время его сгорания как в этом, так и в других подобных экспериментах, невелико (много меньше его текущего значения).

Отметим, что во всех наших экспериментах не удалось зарегистрировать детонацию газа в пузырьке. Подобный результат вовсе не исключает того, что в рассматриваемых пузырьках могут распространяться и детонационные волны, предсказанные в [270]. Возможно, они будут зарегистрированы позднее.

Обратим внимание на то, что точность описанных выше оптических измерений видимой скорости горения в пузырьке невысока. Она ограничивалась, помимо прочего, скоростью цифровой видеосъемки. В частности, в эксперименте, представленном на рис. 2.7. при скорости видеосъемки в 100000 кадров в секунду время между кадрами было лишь в 2-3 раза меньше времени распространения волны химической реакции по пузырьку.

2.5. Моделирование ударно-волновой динамики и воспламенения пузырька

Ниже будут использованы следующие обозначения: T , μ , ρ , P – температура, молярная масса, плотность и давление газа; k – объемная доля пузырьков в двухфазной смеси; c_e и c_f – “равновесная” и “замороженная” по физическим процессам скорость звука в пузырьковой смеси; U и U^C – удельная внутренняя энергия газа и сажи; ρ_C – объемная плотность сажи; α – массовая доля сажи в смеси газа с микрочастицами; γ – показатель адиабаты газа; ρ_* , U_* и γ_* – плотность, удельная внутренняя энергия и показатель адиабаты двухфазной смеси газа с микрочастицами сажи; M – начальная суммарная масса микрокапель; M_g – масса газа в

пузырьке; M_L – масса испарившейся жидкости в пузырьке; D – диаметр микрокапель; μ_a , μ_{min} , μ_{max} – молярные массы газа в атомарном, предельно диссоциированном и предельно рекомбинированном состояниях; Θ – эффективная температура возбуждения колебательных степеней свободы молекул; E – средняя энергия диссоциации продуктов реакции; A , K_+ – константы скоростей диссоциации и рекомбинации обобщенных продуктов реакции; $\mathcal{R}$ – универсальная газовая постоянная; ρ_L – плотность жидкости; μ_L – молярная масса жидкости; ν_L , C_L и P_L – кинематическая вязкость, скорость звука и давление в жидкости; P_{shock} – амплитуда ударной волны в жидкости; B и n – константы уравнения Тэта состояния жидкости; t – время; t_i – момент истечения периода индукции; t_{inj} – момент впрыска микрокапель внутрь пузырька; R – радиус пузырька; индекс “0” соответствует начальному состоянию; $\nu_{C_{m_1}H_{m_2}}^0$, $\nu_{H_2}^0$, $\nu_{O_2}^0$, $\nu_{N_2}^0$, ν_{Ar}^0 – начальные молярные доли молекул $C_{m_1}H_{m_2}$, H_2 , O_2 , N_2 и Ar в газе; $\nu_{C_{n_1}H_{n_2}}^L$, $\nu_{H_2O}^L$, $\nu_{O_2}^L$ – молярные доли молекул $C_{n_1}H_{n_2}$, H_2O и O_2 в жидкости.

2.5.1. Модель динамики и взрыва пузырька

Пусть начальные составы газа и жидкости в пузырьковой системе имеют вид:

$$\nu_{C_{m_1}H_{m_2}}^0 C_{m_1}H_{m_2} + \nu_{H_2}^0 H_2 + \nu_{O_2}^0 O_2 + \nu_{N_2}^0 N_2 + \nu_{Ar}^0 Ar \quad (2.1)$$

и

$$\nu_{C_{n_1}H_{n_2}}^L C_{n_1}H_{n_2} + \nu_{H_2O}^L H_2O + \nu_{O_2}^L O_2 \quad (2.2)$$

соответственно, ν_i^0 и ν_i^L – стехиометрические коэффициенты ($\sum_i \nu_i^0 = 1$, $\sum_i \nu_i^L = 1$), m_1 , n_1 и m_2 , n_2 – число атомов C и H в углеводородных горючих. Подчеркнем, что состав газа и жидкости записан здесь в самом общем виде, охватывающем весьма широкий диапазон пузырьковых систем. В каждом конкретном случае химический состав пузырьковой смеси будет проще по сравнению с приведенным выше выражением. При $\nu_{C_{m_1}H_{m_2}}^0 = 0$, $\nu_{C_{n_1}H_{n_2}}^L = 0$ и $\nu_{O_2}^L = 0$ состав газа и жидкости соответствует водородо-кислородной системе I (например, системе $2/3 \cdot H_2 + 1/3 \cdot O_2$ (газ) – H_2O (жидкость)), если $\nu_{N_2}^0 = 0$, $\nu_{Ar}^0 = 0$, $\nu_{H_2}^0 = \frac{2}{3}$, $\nu_{O_2}^0 = \frac{1}{3}$). При $\nu_{C_{m_1}H_{m_2}}^0 = 0$, $\nu_{O_2}^0 = 0$, $\nu_{N_2}^0 = 0$, $\nu_{Ar}^0 = 0$, $\nu_{C_{n_1}H_{n_2}}^L = 0$, $\nu_{H_2O}^L = 0$, имеем криогенную водородо-кислородную систему II (H_2 (газ) – O_2 (жидкость)). При $\nu_{C_{m_1}H_{m_2}}^0 = 0$, $\nu_{H_2}^0 = 0$, $\nu_{H_2O}^L = 0$ и $\nu_{O_2}^L = 0$ получаем систему II с жидким углеводородным горючим. При $\nu_{H_2}^0 = 0$, $\nu_{H_2O}^L = 0$ и $\nu_{O_2}^L = 0$ имеем промежуточную

углеводородо-кислородную систему I/II (например, систему $0.15 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12} + 0.85 \cdot \text{O}_2$ (газ) – C_6H_{12} (жидкость), если $\nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^0 = 0.15$, $\nu_{\text{H}_2}^0 = 0$, $\nu_{\text{O}_2}^0 = 0.85$, $\nu_{\text{N}_2}^0 = 0$, $\nu_{\text{Ar}}^0 = 0$).

С учетом (2.1), (2.2) начальная молярная масса газа μ_0 и молярная масса жидкости μ_L равны:

$$\mu_0 = \nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^0 \mu_{\text{C}_6\text{H}_{12}} + \nu_{\text{H}_2}^0 \mu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{O}_2}^0 \mu_{\text{O}_2} + \nu_{\text{N}_2}^0 \mu_{\text{N}_2} + \nu_{\text{Ar}}^0 \mu_{\text{Ar}},$$

$$\mu_L = \nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^L \mu_{\text{C}_6\text{H}_{12}} + \nu_{\text{H}_2\text{O}}^L \mu_{\text{H}_2\text{O}} + \nu_{\text{O}_2}^L \mu_{\text{O}_2}.$$

Вычислим суммарное число молей C , H , O , N , Ar в пузырьке:

$$\tilde{n}_1 = \frac{M_0}{\mu_0} \nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^0 \cdot m_1 + \frac{M_L}{\mu_L} \nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^L \cdot n_1 - \text{суммарное число молей } C;$$

$$\tilde{n}_2 = \frac{M_0}{\mu_0} \{ \nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^0 \cdot m_2 + \nu_{\text{H}_2}^0 \cdot 2 \} + \frac{M_L}{\mu_L} \{ \nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^L \cdot n_2 + \nu_{\text{H}_2\text{O}}^L \cdot 2 \} - \text{суммарное число молей } H;$$

$$\tilde{n}_3 = \frac{M_0}{\mu_0} \nu_{\text{O}_2}^0 \cdot 2 + \frac{M_L}{\mu_L} \{ \nu_{\text{H}_2\text{O}}^L + \nu_{\text{O}_2}^L \cdot 2 \} - \text{суммарное число молей } O;$$

$$\tilde{n}_4 = \frac{M_0}{\mu_0} \nu_{\text{N}_2}^0 \cdot 2 - \text{суммарное число молей } N;$$

$$\tilde{n}_5 = \frac{M_0}{\mu_0} \nu_{\text{Ar}}^0 - \text{суммарное число молей } Ar.$$

Полагаем, что пузырек не теряет своей сферичности. Динамика пузырька описывается широко известным уравнением Релея – Тейлора с добавками, которые учитывают потери энергии на вязкое трение и акустическое излучение [9]:

$$\beta \frac{d^2 \beta}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{d\beta}{dt} \right)^2 = \left(\bar{P} - \frac{P_L}{P_0} \right) \frac{P_0}{\rho_L R_0^2}, \quad (2.3)$$

$$\bar{P} = \frac{1}{P_0} \cdot \left(P - \frac{2\sigma}{R} \right) - \frac{4}{\beta} \cdot \frac{\rho_L \nu_L}{P_0} \cdot \frac{d\beta}{dt} - 3 \frac{\rho_0}{\beta^3 P_0} \cdot \frac{R_0}{C_L} \left(1 + \frac{P - P_L}{B - P_L} \right)^{-\frac{1}{n}} \frac{dP}{d\rho} \cdot \frac{d\beta}{dt}.$$

Здесь $\beta = R/R_0$ – безразмерный радиус пузырька. Момент времени $t = 0$ соответствует началу сжатия пузырька в ударной волне.

Все химические реакции происходят в газовой фазе. В течении периода индукции газ считается нереагирующим (состав газа вследствие химических превращений не меняется). В момент $t = t_i$ истекает период индукции химической реакции в газе и происходит мгновенный взрыв газа в пузырьке: химический состав газа скачком приходит в состояние химического

равновесия, которое сдвигается по мере изменения радиуса пузырька и испарения микрокапель. При некоторых условиях (если начальная концентрация углеводорода в газе достаточно велика или газовая смесь становится достаточно переобогащенной парами углеводородного горючего по мере испарения микрокапель и жидкого углеводородного горючего с поверхности пузырька) в продуктах химической реакции могут появляться микрочастицы сажи. Общая схема динамики и взрыва пузырька показана на рис. 2.11. Молекулы газа показаны мелкими точками. $t = t_{inj}$ – момент мгновенного впрыска микрокапель в пузырек, микрокапли обозначены жирными точками. При $t > t_{inj}$ происходит испарение микрокапель; $t = t_i$ – момент взрыва газа в пузырьке, в результате чего химический состав газа скачком приходит в состояние химического равновесия, которое сдвигается по мере изменения радиуса пузырька и испарения микрокапель. Химически равновесный газ обозначен серой заливкой. Микрочастицы сажи, появление которых возможно при сильном переобогащении газа углеводородным горючим, обозначены звездочками. Испарение жидкости с поверхности пузырька не показано.

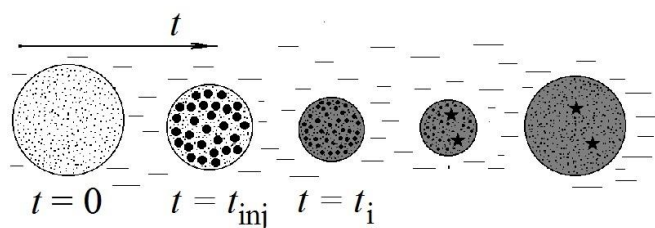


Рис. 2.11. Схема динамики и взрыва пузырька (не в масштабе, часть первой пульсации, случай $t_{inj} < t_i$).

Процессы межфазного тепло- и массообмена, вызванные механическим перемешиванием фаз, моделируются мгновенной (в момент времени t_{inj} после начала сжатия) инъекцией в газ жидких микрокапель с суммарной массой M и начальным диаметром D_0 и их последующим испарением. Рассматривалось как мгновенное испарение жидкой фазы, так и непрерывное испарение микрокапель.

На каждом шаге интегрирования системы дифференциальных уравнений непрерывное испарение микро-капель заменялось мгновенным испарением соответствующей массы жидкости, которая рассчитывалась по хорошо известному уравнению испарения микрокапли [206]. В процессе непрерывного испарения микрокапель температура жидкой фазы остается постоянной.

В результате мгновенного испарения жидкости термодинамические параметры и химический состав газа меняются скачкообразно. Радиус пузырька в момент скачка не меняется. В остальное время, исключая моменты мгновенного испарения жидкости, физические процессы в пузырьке рассматривались как адиабатические.

Газ является идеальным:

$$\frac{P}{\rho} = \frac{\Re T}{\mu}. \quad (2.4)$$

Период индукции t_i определялся общепринятым условием [220]:

$$\int_0^{t_i} \frac{dt}{\tau_i} = 1,$$

где τ_i – период индукции химической реакции в газовой смеси при постоянных параметрах. Можно использовать и другое условие для вычисления t_i : можно полагать, что период индукции заканчивается в момент, когда температура газа внутри пузырька становится равной температуре самовоспламенения. В момент истечения периода индукции ($t = t_i$) величины P , T , μ испытывают скачок. Радиус пузырька и плотность газа в момент скачка не меняются.

Во время периода индукции ($t < t_i$) газ полагается нереагирующим. Но при наличии испарения жидкости молярная масса газа во время периода индукции не остается постоянной, а изменяется, если молярные массы жидкости и газа не равны друг другу:

$$\mu = \mu_0 (1 + M_L / M_0) / (1 + M_L \mu_0 / M_0 \mu_L), \quad (2.5)$$

где μ_L – молярная масса жидкости, $M_0 = \frac{4}{3} \pi \rho_0 R_0^3$ – начальная масса газа в пузырьке, M_L – масса жидкости, перешедшая в газ. Очевидно, что если $M_L = 0$, то $\mu = \mu_0$. Естественно, испарение жидкости в рассматриваемом случае приводит и к изменению химического состава газа. В частности, если начальный состав газа имеет вид:

$$\nu_{C_{m_1} H_{m_2}}^0 C_{m_1} H_{m_2} + \nu_{O_2}^0 O_2,$$

а жидкость представляет собой углеводород $C_{n_1} H_{n_2}$, то мольная доля горючего в газе после испарения массы жидкости $M_L = \sigma M_0$ станет равной величине

$$\nu_{C_{m_1} H_{m_2}} = \frac{\beta_0 + M_L / M_0}{\beta_0 + M_L / M_0 + \mu_L / \mu_{O_2} \cdot (1 - \beta_0)}, \quad (2.6)$$

где β_0 – начальная массовая доля горючего в газе:

$$\beta_0 = \frac{v_{C_{m_1}H_{m_2}}^0 \mu_{C_{m_1}H_{m_2}}}{v_{C_{m_1}H_{m_2}}^0 \mu_{C_{m_1}H_{m_2}} + v_{O_2}^0 \mu_{O_2}}.$$

Расчет внутренней энергии газовой смеси во время периода индукции ($t < t_i$) принципиальных сложностей не представляет (хотя, при большом количестве компонент, может быть и несколько громоздким): $U = \sum_i \beta_i U_i$, где β_i и U_i – массовая доля и значение внутренней энергии i -ой компоненты. Величины U_i могут быть получены из соответствующих справочников. Расчет U при ($t < t_i$) может быть и упрощен (см. ниже).

Для описания термодинамических параметров газовой смеси, в том числе при наличии межфазного массообмена, а также смеси газа с микрочастицами сажи, будем использовать модели химического равновесия в газе (модель НЗ+), газожидкостной среде с меэфазным массообменом ([2,3] совместно с НЗ+) и газопылевой смеси (газ-микрочастицы сажи) [14, 44, 45, 51], представленные в Главе 1 настоящей Диссертации. Напомним, что согласно используемому нами подходу к описанию химического равновесия в сильно переобогащенных горючим смесях, образование конденсированного углерода происходит только в том случае, если суммарное число атомов кислорода в пузырьке становится меньше суммарного числа атомов углерода. То есть при $\tilde{n}_1 \leq \tilde{n}_3$ образования конденсированного углерода в пузырьке не происходит ($\alpha = 0$).

При отсутствии в продуктах реакции микрочастиц сажи молярная масса газа в состоянии химического равновесия и удельная внутренняя энергия газа описываются уравнениями [126]:

$$\frac{\rho}{\mu} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}}\right)^2 \exp(E/\Re T) / \left(\frac{\mu}{\mu_{\min}} - 1\right) = \frac{AT^{3/4}}{4K_+} (1 - \exp(-\Theta/T))^{3/2}, \quad (2.7)$$

$$U(T, \mu) = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \frac{\Theta/T}{\exp(\Theta/T) - 1} \right] \frac{\Re T}{\mu} + E \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{\min}} \right). \quad (2.8)$$

Формула (2.8) может быть использована для расчета внутренней энергии газа и во время периода индукции ($t < t_i$), если газ не содержит углеводородных компонент. Это существенно упрощает вычисление внутренней энергии по сравнению с приведенной выше формулой $U = \sum_i \beta_i U_i$. При наличии в газе углеводородных компонент формула $U = \sum_i \beta_i U_i$ также может быть упрощена. При этом для расчета суммарной внутренней энергии смеси не-углеводородных компонент можно использовать формулу (2.8), внутренняя энергия углеводородных компонент берется из таблиц, а величина U есть сумма соответствующих

величин для не- и углеводородных компонент, умноженных на соответствующие массовые доли.

Процесс адиабатического сжатия и показатель адиабаты химически равновесного газа описываются по предложенным нами формулам (см. [7] и Главу 1 настоящей Диссертации):

$$\frac{dT}{d\rho} = -\frac{U_{\mu}\mu_{\rho} - \Re T / \rho \mu}{U_T + U_{\mu}\mu_T},$$

$$\gamma = \frac{d \ln P}{d \ln \rho} = 1 - \frac{\rho}{\mu} \mu_{\rho} + \frac{\rho}{T} \left(1 - \frac{T}{\mu} \mu_T\right) \frac{dT}{d\rho}. \quad (2.9)$$

Производные U_{μ} , U_T , μ_{ρ} , μ_T являются явными алгебраическими функциями от T и ρ . Вид этих функций приведен, например, в [51, 75, 126] и Главе 1 настоящей Диссертации. Уравнения (2.9) могут быть использованы и для расчетов до момента истечения периода индукции химической реакции в пузырьке, при этом полагаем $\mu_{\rho} = 0$, $\mu_T = 0$.

Величины μ_a , $\mu_{\min}$, $\mu_{\max}$ зависят от M_0 , M_L и начального химического состава газа:

если $\tilde{n}_1 \leq \tilde{n}_3 < 2\tilde{n}_1 + \frac{\tilde{n}_2}{2}$, то

$$\mu_{\max} = \frac{M_0 + M_L}{\tilde{n}_1 + \frac{\tilde{n}_2}{2} + \frac{\tilde{n}_4}{2} + \tilde{n}_5};$$

если $\tilde{n}_3 \geq 2\tilde{n}_1 + \frac{\tilde{n}_2}{2}$, то

$$\mu_{\max} = \frac{M_0 + M_L}{\frac{\tilde{n}_2}{2} + \frac{\tilde{n}_3}{2} + \frac{\tilde{n}_4}{2} + \tilde{n}_5}.$$

В обоих случаях

$$\mu_{\min} = \frac{M_0 + M_L}{\tilde{n}_2 + \tilde{n}_3 + \frac{\tilde{n}_4}{2} + \tilde{n}_5},$$

$$\mu_a = \frac{M_0 + M_L}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2 + \tilde{n}_3 + \tilde{n}_4 + \tilde{n}_5}.$$

Если $0 \leq \tilde{n}_3 < \tilde{n}_1$, то в продуктах химической реакции присутствует сажа. В этом случае единственной молекулой, куда входят атомы углерода и кислорода, будет CO. Это связано с большой энергией диссоциации молекулы CO по сравнению с соответствующей молекулой CO₂. Все атомы углерода, которым не хватает атомов кислорода для образования молекул CO, немедленно конденсируются и образуют частицы сажи. Давлением насыщенных паров углерода пренебрегается.

Массовая доля сажи в смеси в состоянии химического равновесия равна:

$$\alpha = \frac{(\tilde{n}_1 - \hat{n}_3)}{M_0 + M_L}.$$

При этом масса газа (без частичек сажи!) в пузырьке M_+ и соответствующие величины μ_a , $\mu_{\min}$ и $\mu_{\max}$ для газа равны:

$$M_+ = \tilde{n}_2 \mu_H + \tilde{n}_3 (\mu_O + \mu_C) + \tilde{n}_4 \mu_N + \tilde{n}_5 \mu_{Ar},$$

$$\mu_{\max} = \frac{M_+}{\frac{\tilde{n}_2}{2} + \tilde{n}_3 + \frac{\tilde{n}_4}{2} + \tilde{n}_5},$$

$$\mu_{\min} = \frac{M_+}{\tilde{n}_2 + \tilde{n}_3 + \frac{\tilde{n}_4}{2} + \tilde{n}_5},$$

$$\mu_a = \frac{M_+}{\tilde{n}_2 + 2\tilde{n}_3 + \tilde{n}_4 + \tilde{n}_5}.$$

Для расчета термодинамических параметров смеси газа с частицами сажи примем следующие предположения. Суммарный объем частиц сажи пренебрежимо мал (это предположение заведомо справедливо даже для массовых долей конденсированной фазы, равной десяткам процентов). Конденсированная фаза несжимаема. Частицы сажи находятся в механическом и тепловом равновесии с газом (т.е. в любой момент времени температура и скорость газа и частиц равны). Подобные предположения успешно использованы в [209], где показано, что в детонационных процессах подобные предположения выполняются для частиц размером порядка одного-десяти мкм (микрочастиц). Поэтому в дальнейшем будем рассматривать частицы сажи микронного и суб-микронного диапазона размеров.

$$\rho_* = \rho + \rho_C, \quad \rho = (1 - \alpha) \rho_*, \quad \rho_C = \alpha \rho_*,$$

$$U^* = (1 - \alpha) U + \alpha U^C. \quad (2.10)$$

Для описания химического равновесия в смеси газа и микрочастиц сажи используем качественное описание, предложенное в наших работах [14, 44, 45, 51], которое включает в себя формулы (2.7, 2.8, 2.10) и уравнения для расчета адиабатической кривой и показателя адиабаты:

$$\frac{dT}{d\rho} = - \frac{(1 - \alpha)(U_\mu \mu_\rho - \Re T / \rho \mu)}{(1 - \alpha)(U_T + U_\mu \mu_T) + \alpha U_T^C},$$

$$\gamma_* = \frac{d \ln P}{d \ln \rho_*} = \frac{d \ln P}{d \ln \rho} = 1 - \frac{\rho}{\mu} \mu_\rho + \frac{\rho}{T} \left(1 - \frac{T}{\mu} \mu_T\right) \frac{dT}{d\rho}. \quad (2.11)$$

Если α равна нулю, то формулы (2.11) переходят в формулы (2.9) для газа без частиц.

Скачок параметров газа (P , T , μ) в момент истечения периода индукции ($t = t_i$) рассчитывается из закона сохранения энергии, уравнения состояния и химического равновесия. Радиус пузырька и плотность газа в момент скачка не меняются. Для того, чтобы воспользоваться уравнениями

Скачок параметров газа (P , ρ , T , μ) вследствие мгновенного испарения определенной массы жидкости рассчитывался из уравнения состояния газа, законов сохранения массы и энергии и уравнений (2.5) или (2.7) при постоянном радиусе пузырька.

Применяемый в настоящей модели динамики и взрыва пузырька подход позволяет учесть широкий диапазон изменения молярной массы, показателя адиабаты и тепловыделения химической реакции в результате процессов рекомбинации и диссоциации, изменения соотношения между горючим и окислителем в газе и образования микрочастиц сажи.

Как отмечено в Главе 1 настоящей Диссертации, точные расчеты химического равновесия в переобогащенных углеводородным горючим газовых смесях по компьютерным программам типа [118, 119] показывают, что используемый здесь подход для описания химического равновесия при наличии сажи в продуктах реакции, является качественным. Тем не менее, использовать такое описание для теоретического моделирования детонационных процессов в пузырьковых смесях вполне возможно, поскольку для них скорости межфазного тепло- и массообмена могут быть оценены лишь по порядку величины. Такое качественное рассмотрение позволяет впервые принять во внимание появление частиц сажи в пузырьках.

Предлагаемая модель динамики и взрыва пузырька не имеет равных по широте диапазона рассматриваемых химических составов пузырьковых Систем I, II и гибридного типа (см. формулы (2.1), (2.2)). Она является единственной моделью, которая применима для углеводородо-кислородных Систем II и Систем гибридного типа и адекватно описывает широкий диапазон изменения термодинамических параметров газа при наличии межфазного тепло- и массообмена и возможное образование сажи в продуктах взрыва.

2.5.2. Результаты расчета динамики и взрыва одиночного пузырька при наличии химической реакции и испарения горючего

Для демонстрации возможностей предлагаемой модели динамики и взрыва одиночного пузырька в части (i) ее применимости к пузырьковым смесям различного физико-химического состава, (ii) адекватного описания широкого диапазона изменения термодинамических

параметров газа и (iii) возможного образования сажи в продуктах реакции, ниже будут представлены расчеты для водородо-кислородных пузырьков I и II типа и углеводородо-кислородных пузырьков гибридного типа (кислородсодержащие пузырьки в жидком циклогексане). Будут представлены и расчеты динамики нереагирующего пузырька при наличии взвешенных в газе микрочастиц углерода. Наши результаты по моделированию ударно-волновой динамики и взрыва одиночных пузырьков, относящиеся к данной Главе Диссертации, публиковались в [9, 19-22, 68].

Поскольку вопрос о динамике дробления пузырька, неустойчивостях его поверхности, размере и характере диспергировании кумулятивной струи, характере и величине межфазного тепло- и массообмена в пузырьке остается открытым, в приводимых ниже расчетах в качестве механизма межфазного тепло- и массообмена будет рассмотрен впрыск и последующее испарение микрокапель. Будут приведены расчеты при различной суммарной массе и времени впрыска микрокапель и рассмотрено мгновенное и непрерывное испарение микрокапель. Давление за фронтом ударной волны полагается постоянным ($P_L = P_{shock}$).

2.5.2.1. Результаты расчета взрыва водородо-кислородных пузырьков, относящихся к Системам I и II типа

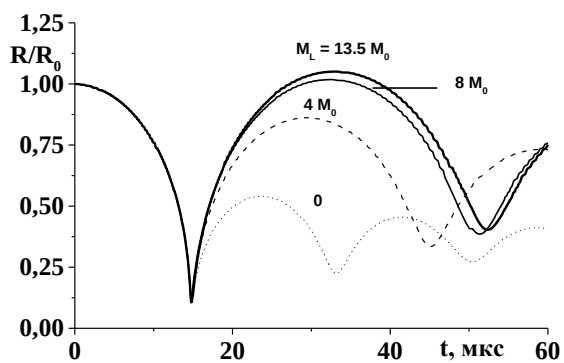
На рис. 2.12 и 2.13 представлены расчеты динамики и воспламенения пузырька в криогенной смеси $[H_2]$ (пузырек) – $[O_2]$ (жидкость) (смесь А) и смеси $[2H_2 + O_2]$ (пузырек) – $[H_2O]$ (жидкость) (смесь В) соответственно при различных величинах M , фиксированной величине t_{inj} и мгновенном испарении. Поскольку испарение полагалось мгновенным, $M_L = M$.

Смесь А. Из расчетов видно, что температура газа проходит через максимум, соответствующий стехиометрическому соотношению между горючим и окислителем в газе ($M = 8M_0$, рис. 2.12(c, d)). При $M = 0$ взрыва пузырька не происходит, поскольку в газе нет окислителя.

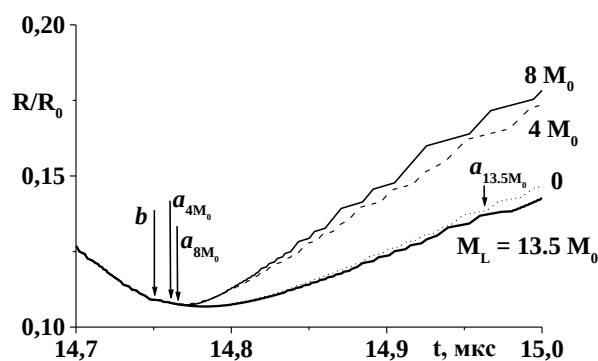
Молярная масса газа в моменты t_{inj} и t_i увеличивается (рис. 2.12(g, h)). Рост μ вследствие испарения жидкости связан с поступлением в газ тяжелых молекул (молярная масса кислорода в 16 раз больше молярной массы водорода). Рост молярной массы в момент t_i связан с уменьшением концентрации легких молекул (молекул водорода) в смеси. При $t > t_i$ на первой пульсации температура понижается, что, вследствие сдвига химического равновесия, увеличивает μ до своего максимально возможного значения, равного μ_{max} (μ_{max} монотонно растет с ростом M). Повышения температуры на последующих пульсациях недостаточно для сколько-нибудь заметного уменьшения молярной массы.

При испарении жидкости газовая смесь остается двухатомной. При фиксированной величине M рост показателя адиабаты при испарении жидкости ($t = t_{inj}$) связан с соответствующим уменьшением температуры, поскольку уменьшение температуры понижает теплоемкости (рис. 2.12(f)). Причем, поскольку, чем больше M , тем снижение температуры сильнее (рис. 2.12(d)), то, соответственно, увеличение M увеличивает и величину γ (рис. 2.12(f)).

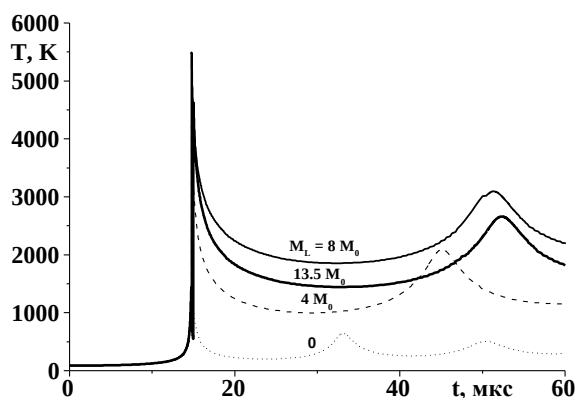
Химическая реакция в момент времени $t = t_i$ увеличивает температуру и среднее число атомов в молекулах, что, соответственно, приводит к падению γ (рис. 2.12(f)). Последующее уменьшение температуры на первой пульсации приводит к росту γ . Изменения температуры на последующих пульсациях приводят к менее значительным (чем на первой пульсации) колебаниям величины γ (рис. 2.12(e, f)).



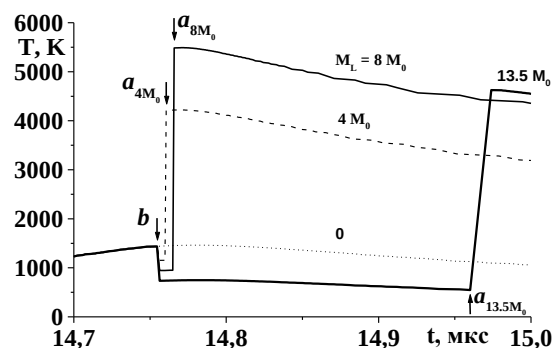
a



b



c



d

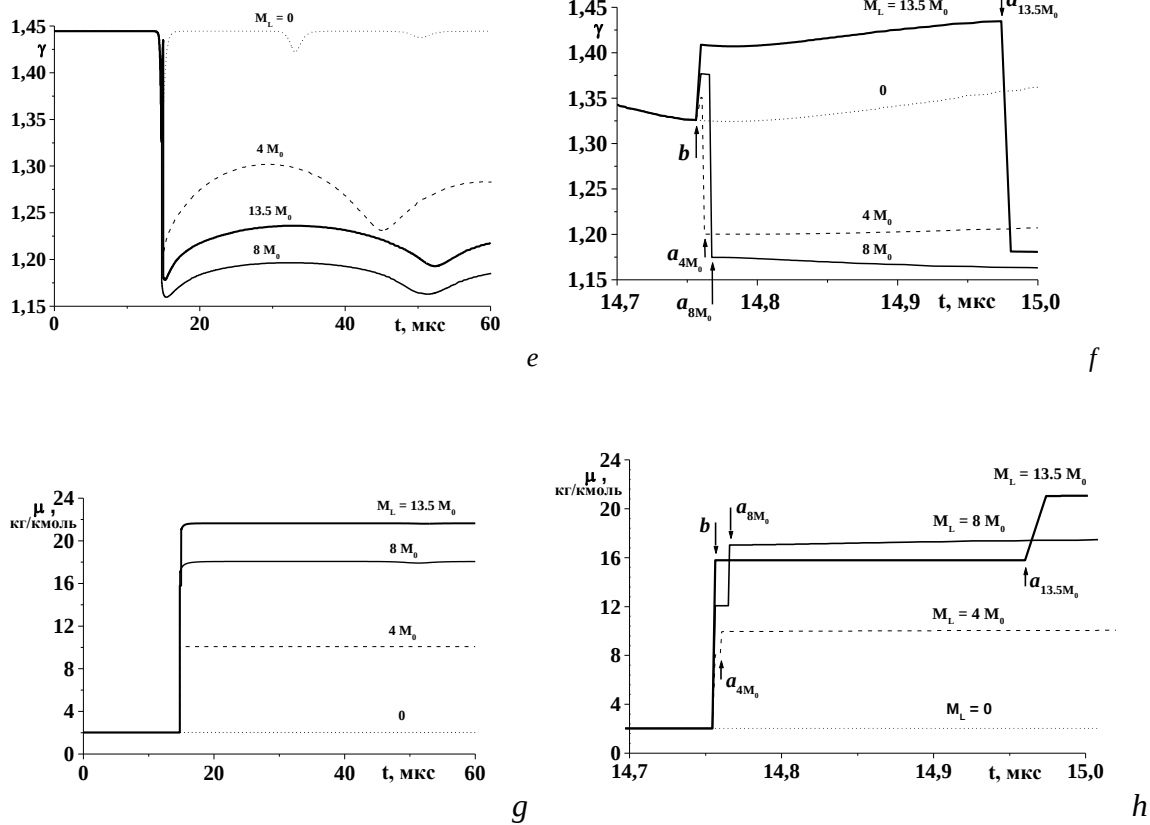


Рис. 2.12. Динамика и взрыв пузырька в смеси: $[\text{H}_2]$ (пузырек) – $[\text{O}_2]$ (жидкость) при различных величинах впрыскиваемой массы жидкости M и мгновенном испарении. $T_0 = 87 \text{ K}$, $P_{\text{Shock}} = 100 \text{ атм}$, $R_0 = 1.6 \text{ мм}$.

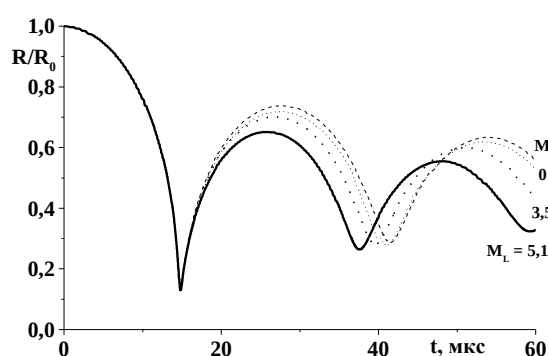
(a, c, e, g) – общий вид процесса; (b, d, f, h) – параметры на первой пульсации.

Моменты t_i обозначены стрелочками “a”; $t_{inj} = 14.75 \text{ мкс}$ (стрелочка “b”).

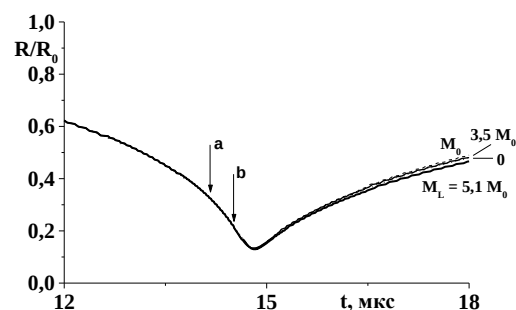
Смесь В. Рост M_L приводит к монотонному уменьшению температуры вследствие потерь энергии газа на испарение жидкости (рис. В.2(c, d)). Из рис. 2.13(i, j) видно, что при наличии испарения молярная масса газа после момента t_{inj} близка к одному и тому же значению, равному молярной массе воды, вне зависимости от M_L . Объяснение этого состоит в следующем. Величины μ_{max} газа в пузырьке перед началом процесса и μ_{max} жидкости равны между собой (и равны $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$). Поэтому μ_{max} газовой смеси не зависит от M_L . Для всех рассматриваемых случаев температура газа после момента t_{inj} достаточно низка, в силу чего величина μ близка к своему максимально возможному значению μ_{max} , которое, как отмечено выше, не зависит от M_L . В случае же $M_L = 0$ температура газа после момента испарения жидкости остается достаточно большой. Поэтому величина μ существенно меньше μ_{max} , меняясь по мере изменения давления и температуры.

Скачок показателя адиабаты вниз в момент истечения периода индукции (рис. 2.13(g, h)) связан с увеличением среднего числа степеней свободы молекул (уменьшением концентрации двухатомных (H_2 , O_2) и увеличением концентрации трехатомных (H_2O) молекул) и ростом температуры, что увеличивает теплоемкости газа C_P и C_V . Скачок показателя адиабаты вверх в момент мгновенного испарения жидкости связан с понижением температуры, уменьшающем теплоемкости смеси. Этот эффект частично демпфируется увеличением теплоемкостей вследствие увеличения среднего числа степеней свободы молекул (роста концентрации трехатомных молекул воды) в газе.

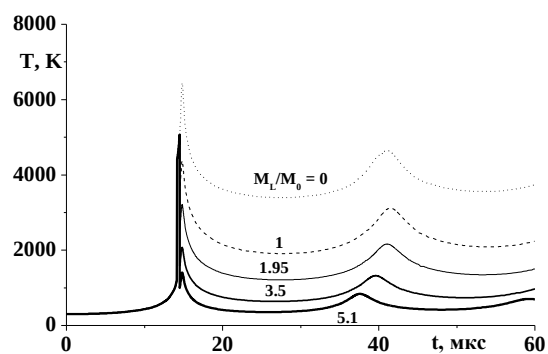
В рассматриваемых примерах величина μ меняется весьма сильно: в смеси В в 1.5 раза (рис. 2.13(i, f)), а в смеси А – даже в 10.8 раз (рис. 2.12(g, h))! Изменение показателя адиабаты в системах А и В также значительно (γ меняется от 24 % (смесь А) до 27 % (смесь В), а величина $(\gamma - 1)$, по которой можно оценить изменение температуры при адиабатическом сжатии пузырька, меняется в несколько раз: 2.75 раза в смеси А (рис. 2.12(e, f)), 3.4 раза в смеси В (рис. 2.13(g, h)). Возможность учесть столь сильные изменения молярной массы и показателя адиабаты является одним из достоинств предложенной модели динамики и взрыва пузырька.



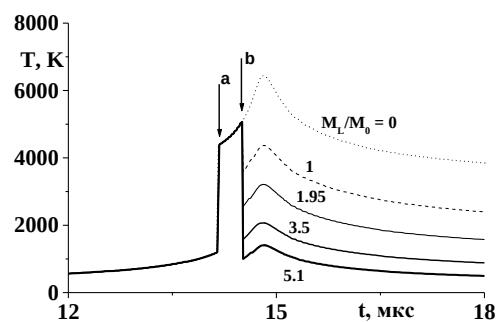
a



b



c



d

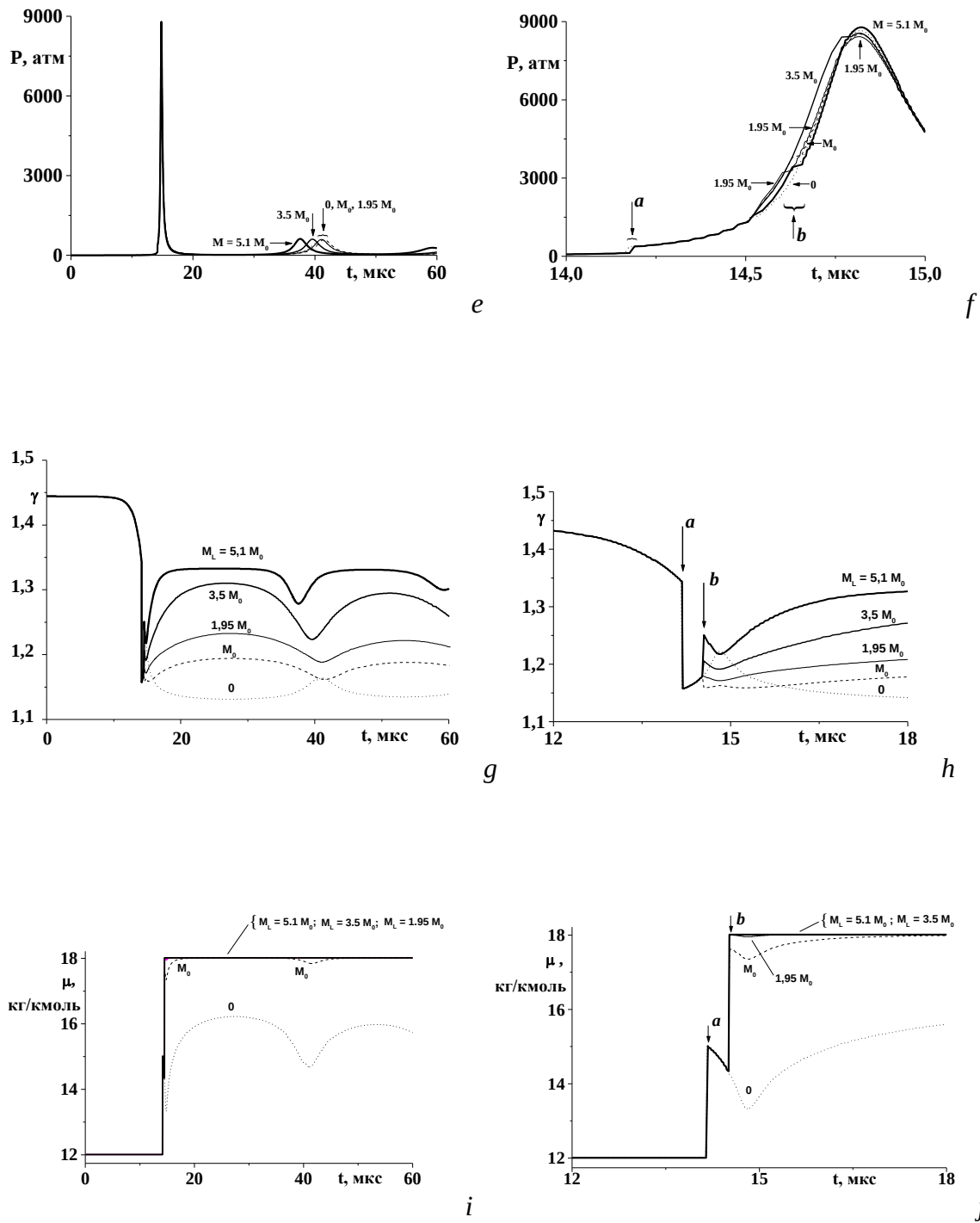
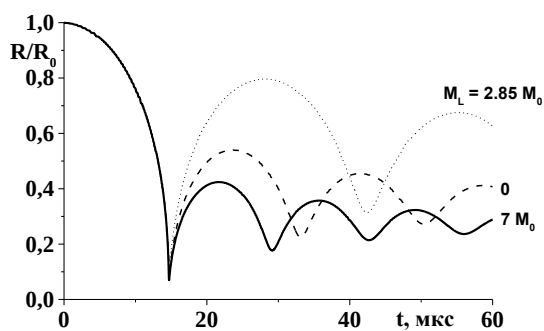


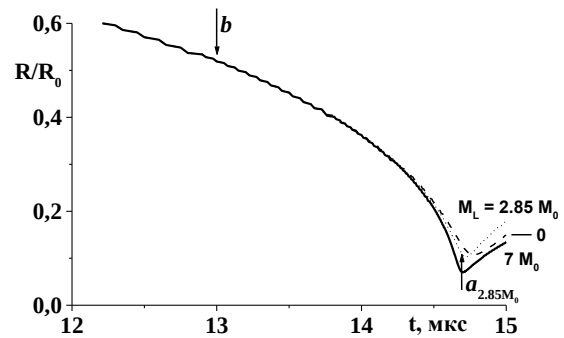
Рис. 2.13. Ударно-волновая динамика пузырька в системе $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (газ) $\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ (жидкость) при различных M_L . $T_0 = 300\text{K}$, $P_{\text{Shock}} = 100\text{ атм}$, $R_0 = 1.6\text{ мм}$. (a, c, e, g, i) – общий вид процесса, (b, d, f, h, j) – параметры на первой пульсации. Момент t_i обозначен стрелочкой “a”, $t_{\text{inj}} = 14.5\text{ мкс}$ (стрелочка “b”).

Для иллюстрации зависимости динамики и взрыва пузырька от момента мгновенного испарения жидкости проведем расчет, аналогичный расчету, представленному на рис. 2.12, с той лишь разницей, что момент впрыска жидкости выберем другим. Вместо $t_{\text{inj}} = 14.75\text{ мкс}$

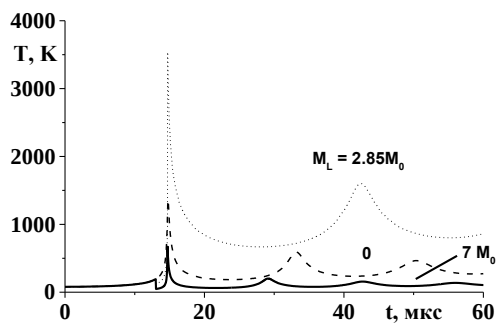
используем более ранний момент испарения: $t_{inj} = 13$ мкс. Результаты такого расчета представлены на рис. 2.14. Видно, что воспламенения смеси не происходит не только при отсутствии испарения жидкости (как в случае расчета, представленного на рис. 2.12), но и при достаточно большой величине M_L ($M_L = 7 M_0$). Отметим также, что впрыск массы не приводит к изменению показателя адиабаты (на рис. 2.12 испарение сопровождается ростом γ). Это связано с тем, что в момент впрыска температура газа настолько низка, что ее дальнейшее понижение вследствие испарения практически не меняет теплоемкости газовой смеси C_p и C_v .



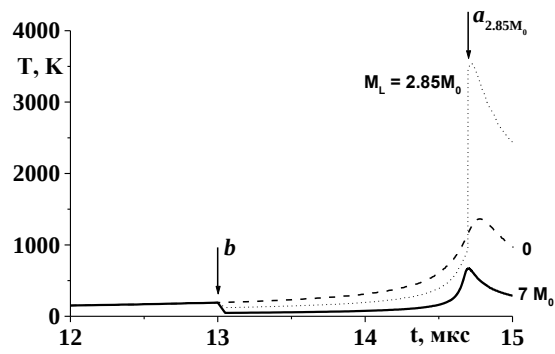
a



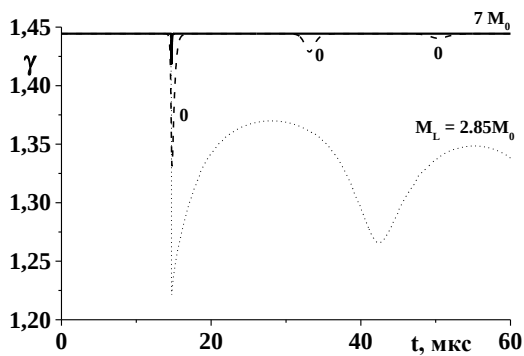
b



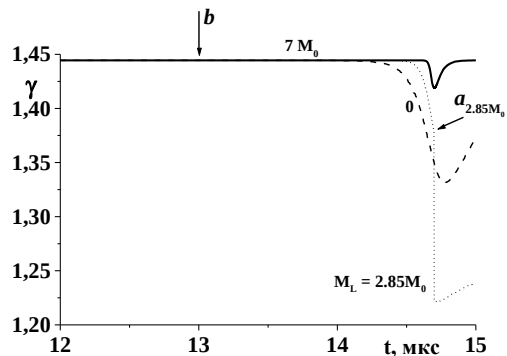
c



d



e



f

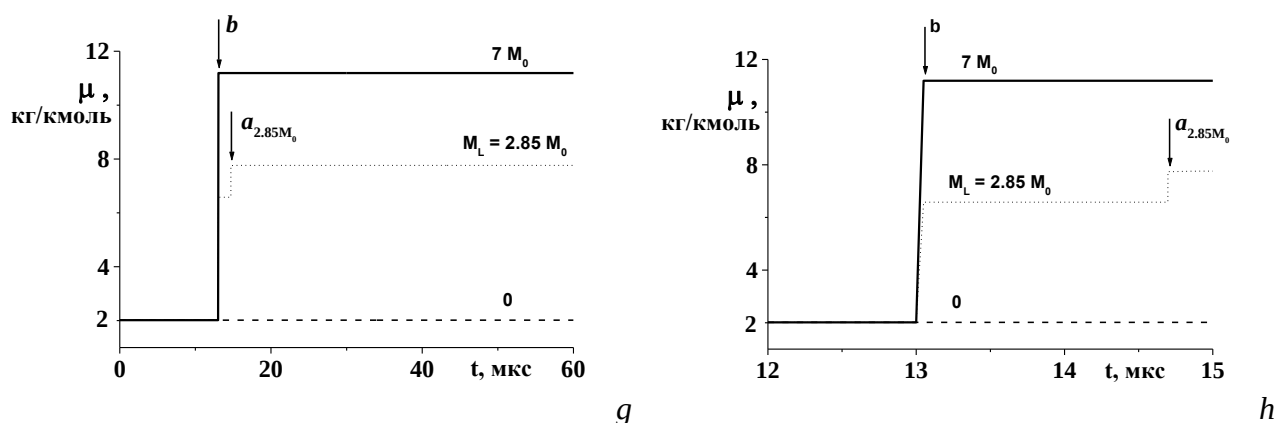


Рис. 2.14. Динамика и взрыв пузырька в смеси: $[H_2]$ (пузырек) – $[O_2]$ (жидкость) при различных величинах впрыскиваемой массы жидкости M и мгновенном испарении. $T_0 = 87$ К, $P_{Shock} = 100$ атм, $R_0 = 1.6$ мм. (a, c, e, g) – общий вид процесса; (b, d, f, h) – параметры на первой пульсации. Моменты t_i обозначены стрелочками “a”; $t_{inj} = 13$ мкс (стрелочка “b”).

2.5.2.2. Расчет динамики нереагирующего пузырька со взвешенными в газе микрочастицами сажи

На рис. 2.15 представлен расчет динамика пузырька, содержащего газообразный водород и микрочастицы сажи. Расчет проведен в рамках предложенной нами модели динамики и взрыва пузырька в углеродо-кислородных смесях, учитывающей возможное образование сажи в продуктах реакции. В данном случае, в соответствии с используемой нами моделью химических процессов в пузырьке, химической реакции между водородом и сажей не происходит, и, соответственно, химический состав газа в пузырьке не меняется. Массовая доля микрочастиц сажи α в пузырьке задается до начала расчетов. Чем больше концентрация сажи, тем большая энергия газа идет на их нагрев и тем ниже будет температура двухфазной смеси газа и микрочастиц в пузырьке (рис. 2.15(e, f)). При фиксированной величине α рост температуры при уменьшении радиуса пузырька ведет к повышению теплоемкости и уменьшению показателя адиабаты (рис. 2.15(g, h)). Увеличение α влечет за собой понижение температуры, уменьшение теплоемкостей двухфазной смеси и, соответственно, уменьшению показателя адиабаты (рис. 2.15(g, h)).

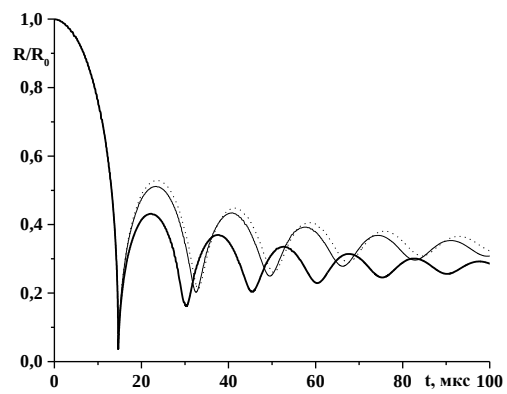
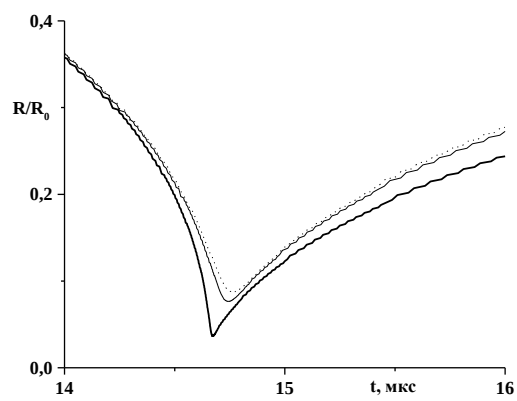
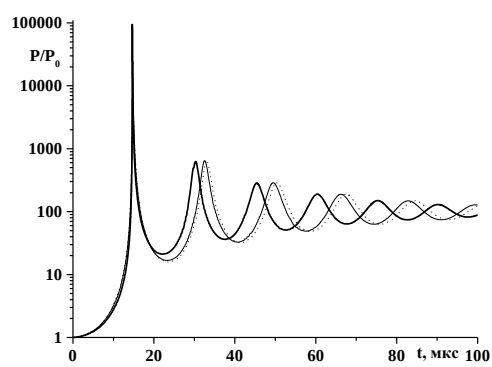
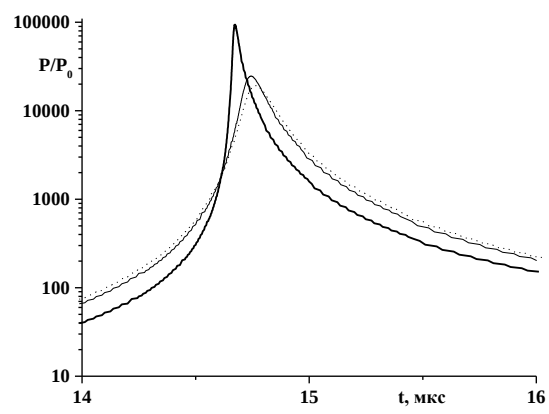
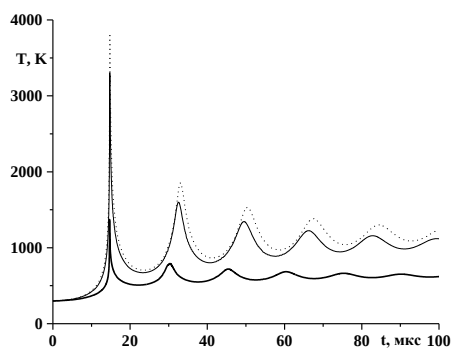
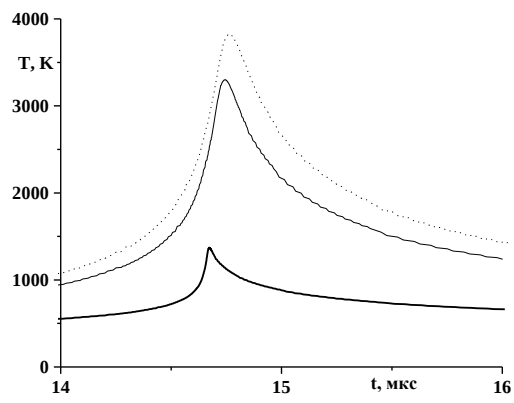
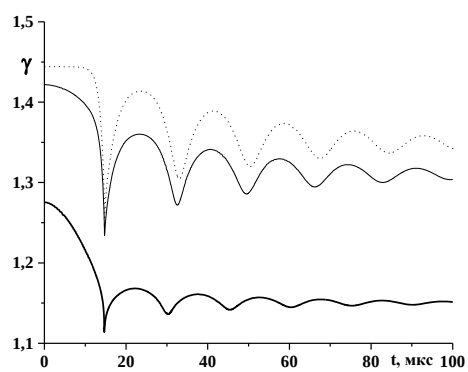
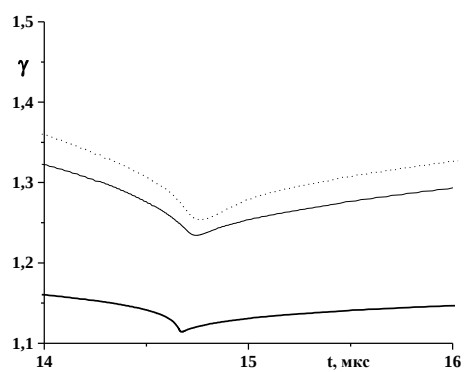
*a**b**c**d**e**f**g**h*

Рис. 2.15. Расчет динамики пузырька, содержащего газообразный водород и микрочастицы сажи. $\alpha = 0.92$ соответствует массовому соотношению между углеродом и водородом в молекуле ацетилена. $P_{shock} = 100$ атм, $R_0 = 1.6$ мм.

..... – $\alpha = 0$; ——— – $\alpha = 0.5$; ——— – $\alpha = 0.92$.

2.5.2.3. Расчет взрыва гибридных углеводородо-кислородных пузырьков

Далее для пузырьков кислорода в циклогексане будут представлены три варианта расчетов динамики и взрыва пузырьков. Вариант 1: расчеты с различными величинами впрыскиваемой массы микрокапель M . Вариант 2: расчеты с одной и той же массой M , сделанные как с учетом периода индукции, так и в предположении, что химической реакции нет (период индукции бесконечен). Вариант 3: расчет с параметрами t_{inj} и t_i , подобранными из эксперимента.

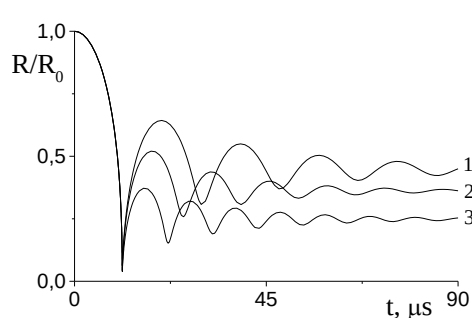
Вариант 1. На рис. 2.16, 2.17 представлены расчеты динамики и воспламенения пузырька в смеси $[0.081 \text{ C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)} + 0.919 \text{ O}_2]$ (пузырек) – $[\text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)}]$ (жидкость) при различных величинах впрыскиваемой массы микрокапель M : $M = 0$, $M = 0.5M_0$, $M = M_0$. Рис. 2.16 – общий вид процесса, рис. 2.17 – параметры системы на первой пульсации. Рис. 2.16(с) показывает температуру в диапазоне 250-750 К. Концентрация циклогексана в пузырьке до начала сжатия соответствует давлению насыщенных паров при начальной температуре. В соответствии с используемой моделью динамики пузырька полагалось, что впрыск микрокапель соответствует соотношению $R_0/R = 3$. Испарением с поверхности пузырька пренебрегаем.

Впрыск микрокапель происходит при $t_{inj} = 10.8$ мкс. После этого (при $t_i = 11.2$ мкс) происходит взрыв пузырька при $M = 0$ и $M = 0.5M_0$. При $M = M_0$ воспламенения пузырька не происходит, поскольку в этом случае испарение жидкости понижает температуру настолько, что за время осцилляций пузырька период индукции не истекает, и, соответственно, взрыва пузырька не происходит.

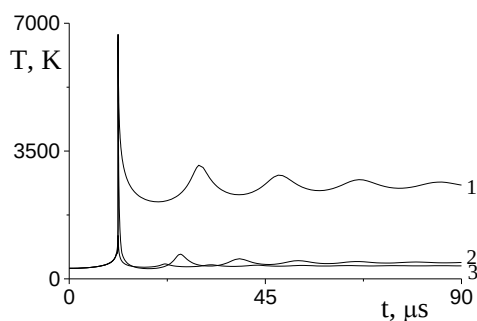
Скачок параметров T (вверх), μ (вниз), γ (вверх), см. рис. 2.16(b-e), 2.17(b-d), есть результат мгновенного взрыва пузырька. После скачка молярной массы вниз испарение жидкости приводит к дальнейшему уменьшению молярной массы (кривая 2 на рис. 2.16(d), 2.17(c)). В результате, суммарное уменьшение молярной массы составляет 2.4 раза (с 36.1 г/моль до 15.4 г/моль, кривая 2 на рис. 2.16(d)). Испарение жидкости без химической реакции приводит к увеличению μ в 1.4 раза (с 36.1 г/моль до 50.5 г/моль, кривая 3 на рис. 2.16(d)). Величина $(\gamma - 1)$, отвечающая за изменение температуры при адиабатическом сжатии, изменяется в 1.8, 1.35 и 2.8 раза при взрыве и отсутствии впрыска массы, взрыве и впрыске

массы, и в отсутствии взрыва и впрыске массы соответственно (см. кривые 1-3 на рис. 2.16(е)). Отметим, что предложенная и используемая нами модель динамики и взрыва пузырька позволяет впервые учесть столь большие изменения молярной массы газа и величины $(\gamma - 1)$.

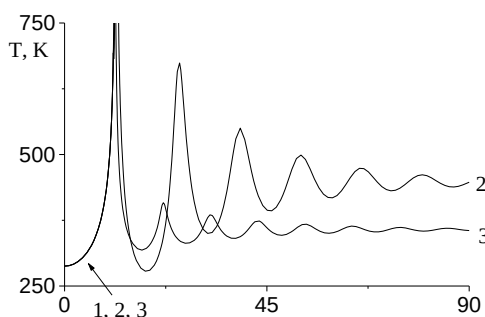
В соответствии с используемой моделью взрыва пузырька, и при $M = 0$, и при $M = 0.5M_0$ сажа в продуктах реакции не появляется. Действительно, в первом случае из начального состава газа в пузырьке следует, что на $0.081 \cdot 6 = 0.486$ молей атомов C , содержащихся в смеси, приходится $0.919 \cdot 2 = 1.438$ молей атомов O . Т.е. число молей атомов O в смеси превосходит число молей атомов C , из чего, согласно сделанным в модели предположениям, и следует невозможность появления в продуктах сажи. Во втором случае ($M = 0.5M_0$) на 1 моль изначально содержащегося в пузырьке газа, при полном испарении микрокапель переходит в газ $(36.21 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} \cdot 0.5) / 84 \text{ г/моль} = 0.2155$ молей циклогексана (мы воспользовались тем, что $\mu_0 = 0.081\mu_{C_6H_{12}} + 0.919\mu_{O_2} = 36.21 \text{ г/моль}$). Поэтому газовая смесь, образованная из одного моля первоначального газа и 0.2155 молей циклогексана (независимо от ее текущего химического состава), будет суммарно содержать $(0.081 + 0.2155) \cdot 6 = 1.779$ молей атомов C и $0.919 \cdot 2 = 1.838$ молей атомов O (независимо от состава компонент, куда они входят). Видно, что и в этом случае общее число атомов O в смеси превосходит общее число атомов C , и, соответственно, сажи в продуктах нет. Нетрудно показать, что в случае $M = M_0$, появление сажи в продуктах взрыва было бы, в принципе, возможным. Но впрыск (и испарение) такой большой массы жидкости понижает температуру настолько, что за время осцилляций пузырька период индукции не истекает, и, соответственно, взрыва пузырька не происходит (рис. 2.16(b), 2.17(b)).



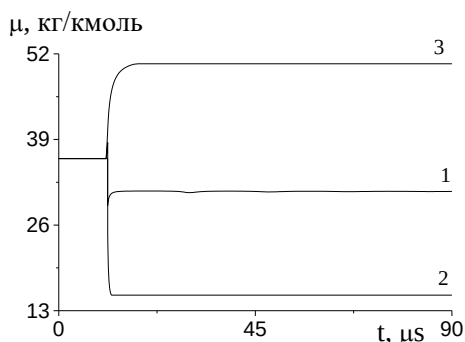
a



b



c



d

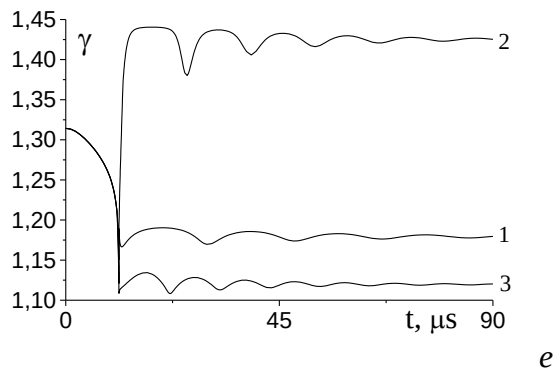
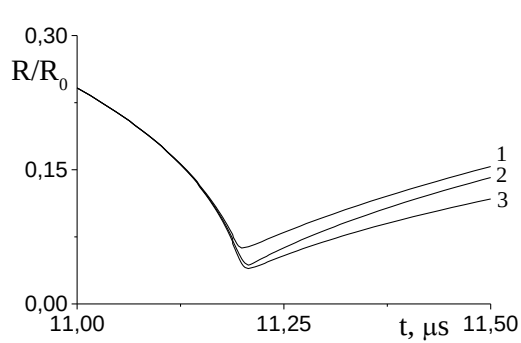
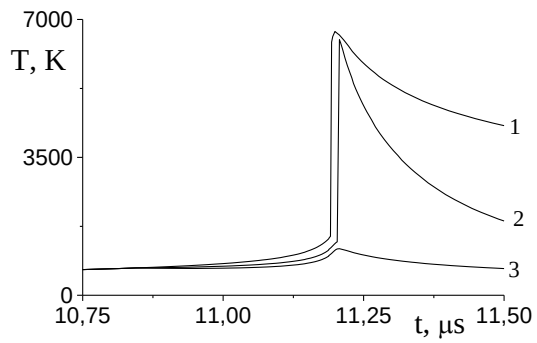


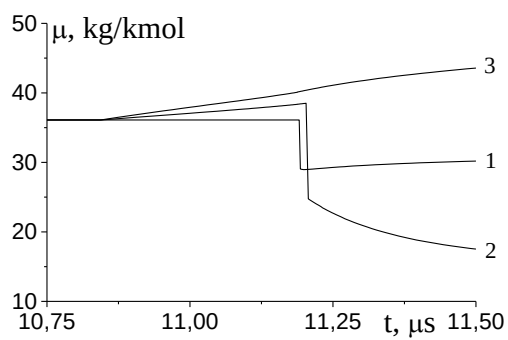
Рис. 2.16. Динамика и воспламенение пузырька в смеси $[0.081 \text{ C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)} + 0.919 \text{ O}_2]$ (пузырек) – $[\text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)}]$ (жидкость). Общий вид процесса. $T_0 = 288 \text{ K}$, $D_0 = 1 \text{ мкм}$, $P_0 = 1 \text{ атм}$, $R_0 = 1.6 \text{ мм}$, $P_L = 120 \text{ атм}$. 1: $M = 0$; 2: $M = 0.5M_0$, 3: $M = M_0$.



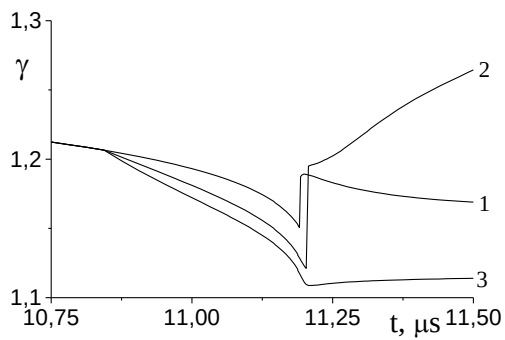
a



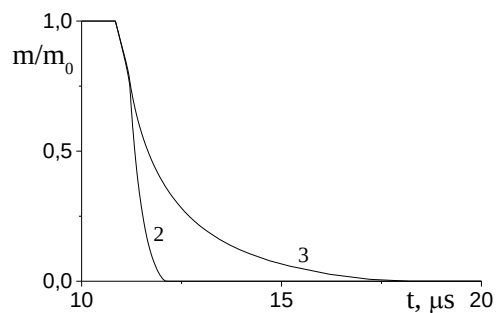
b



c



d



e

Рис. 2.17. Динамика и воспламенение пузырька в смеси $[0.081 \text{ C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)} + 0.919 \text{ O}_2]$ (пузырек) – $[\text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)}]$ (жидкость). Первая пульсация. $T_0 = 288 \text{ K}$, $D_0 = 1 \text{ мкм}$, $P_0 = 1 \text{ атм}$, $R_0 = 1.6 \text{ мм}$, $P_{\text{shock}} = 120 \text{ атм}$. 1: $M = 0$; 2: $M = 0.5M_0$, 3: $M = M_0$.

Вариант 2. На рис. 2.18 показаны результаты расчета динамики и воспламенения пузырька в смеси: $[0.13 \text{ C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)} + 0.87 \text{ O}_2]$ (газ) – $[\text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)}]$ (жидкость). Содержание циклогексана в пузырьке перед началом сжатия соответствует давлению его насыщенных паров при начальной температуре $T_0 = 298 \text{ K}$. Расчеты проведены с одной и той же впрыскиваемой массой микрочастиц $M = 0.5M_0$ как с учетом периода индукции, так и в предположении, что химической реакции нет (период индукции бесконечен). Давление за фронтом ударной волны полагалось равным 120 атм , $D_0 = 1 \text{ мкм}$, $P_0 = 1 \text{ атм}$, $R_0 = 1.6 \text{ мм}$. Инжекция микрокапель происходит в момент времени $t_{\text{inj}} = 11.0 \text{ мкс}$.

Рис. 2.18(a-e) показывает общий вид процесса, на рис. 2.18(f-j) показана динамика параметров пузырька на первой пульсации. На рис. 2.18(c) показана температура газа в диапазоне $250\text{--}750 \text{ K}$. Сплошные линии показывают результаты расчета с учетом периода индукции, штрих-пунктирные линии – результаты расчета в предположении отсутствия взрыва.

Воспламенение пузырька (при $t_i = 11.25 \text{ мкс}$) происходит после впрыска микрокапель в пузырек. Скачок параметров T , μ , γ есть результат мгновенного взрыва пузырька (рис. 2.18(b-e, g, i, j)).

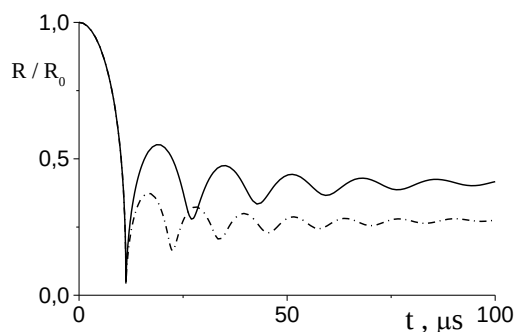
Скачок молярной массы вниз и последующее испарение жидкости в условиях химического равновесия уменьшают молярную массу в 2.8 раза (рис. 2.18(d, i)). Испарение жидкости при отсутствии взрыва увеличивает молярную массу на 22 %. Как видно из рис. 2.18(e, j), величина $(\gamma - 1)$, отвечающая за изменение температуры при адиабатическом сжатии, в результате испарения жидкости и мгновенного взрыва уменьшается от начального значения, равного 0.25, до 0.12 (уменьшение в 2 раза), а затем вследствие испарения жидкости и сдвига химического равновесия растет до величины, равной 0.4 (увеличение в 3.3 раза).

В соответствии с используемой моделью взрыва пузырька в продуктах реакции в процессе испарения жидкости должна появляться сажа. Действительно, при начальном составе газа в пузырьке один моль смеси содержит $0.13 \cdot 6 = 0.78$ молей атомов C и $0.87 \cdot 2 = 1.74$ молей атомов O . Т.е. число молей атомов O в смеси превосходит число молей атомов C , из чего, согласно сделанным в модели предположениям, следует, что без испарения жидкости в продуктах сгорания появление сажи невозможно. При наличии впрыска микрокапель массой $M = 0.5M_0$ и их полного испарения, на 1 моль изначально содержащегося в пузырьке газа дополнительно переходит в газ $(38.76 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} \cdot 0.5) / 84 \text{ г/моль} = 0.231$ молей циклогексана (здесь принято во внимание, что $\mu_0 = 0.13\mu_{\text{C}_6\text{H}_{12}} + 0.87\mu_{\text{O}_2} = 38.76 \text{ г/моль}$). Поэтому газовая смесь, образованная

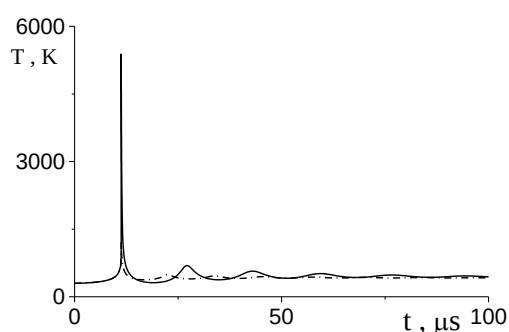
из одного моля первоначального газа и 0.231 моля циклогексана (независимо от характера химических процессов внутри нее), будет суммарно содержать $(0.13 + 0.231) \cdot 6 = 2.166$ молей атомов C и $0.87 \cdot 2 = 1.74$ моля O (независимо от состава компонент, куда они входят). Таким образом, число атомов C в рассматриваемой смеси превосходит число атомов O , и, соответственно, в продуктах реакции будет присутствовать сажа. Масса рассматриваемой смеси равна $(0.13 + 0.231)\mu_{C_6H_{12}} + 0.87\mu_{O_2} = 58.2$ г. Разность между суммарным числом молей атомов C и суммарным числом молей атомов O в рассматриваемой смеси равно: $2.166 - 1.74 = 0.426$. Это число молей C в рассматриваемой смеси перейдет в сажу. Масса этой сажи равна $0.426 \text{ г/моль} \cdot 12 \text{ молей} = 5.12$ г. Поэтому массовая доля сажи в продуктах будет равна: $\alpha = 5.12/58.2 = 0.088$. Поскольку здесь рассматривалось полное испарение микрокапель, полученная величина α является максимально возможной для массы $M = 0.5M_0$.

Динамика величины массовой доли сажи в смеси представлена на рис. 2.18(h). Видно, что величина α растет от нуля до своего максимального значения $\alpha = 0.088$ по мере полного испарения микрокапель.

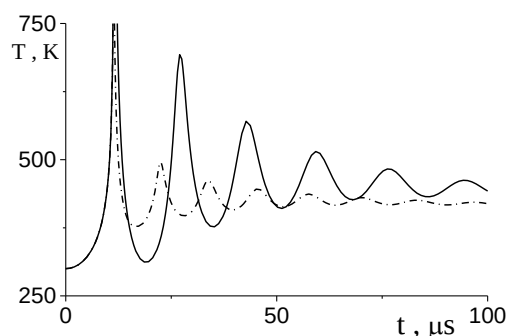
Максимум температуры газа приблизительно соответствует моменту максимального сжатия пузырька (т.е. минимуму его радиуса). Появление сажи начинается в момент времени $t = 11.6$ мкс, когда испарилось около 70% массы микрокапель, и заканчивается в момент полного испарения микрокапель при $t = 12.4$ мкс на стадии расширения пузырька во время его первой пульсации.



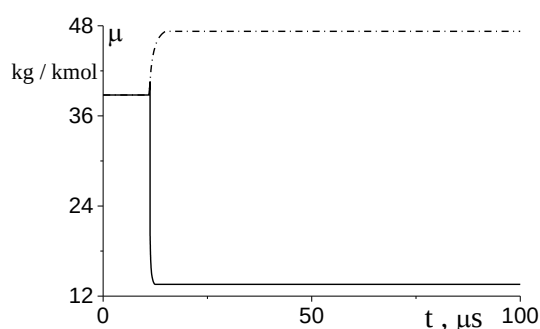
a



b



c



d

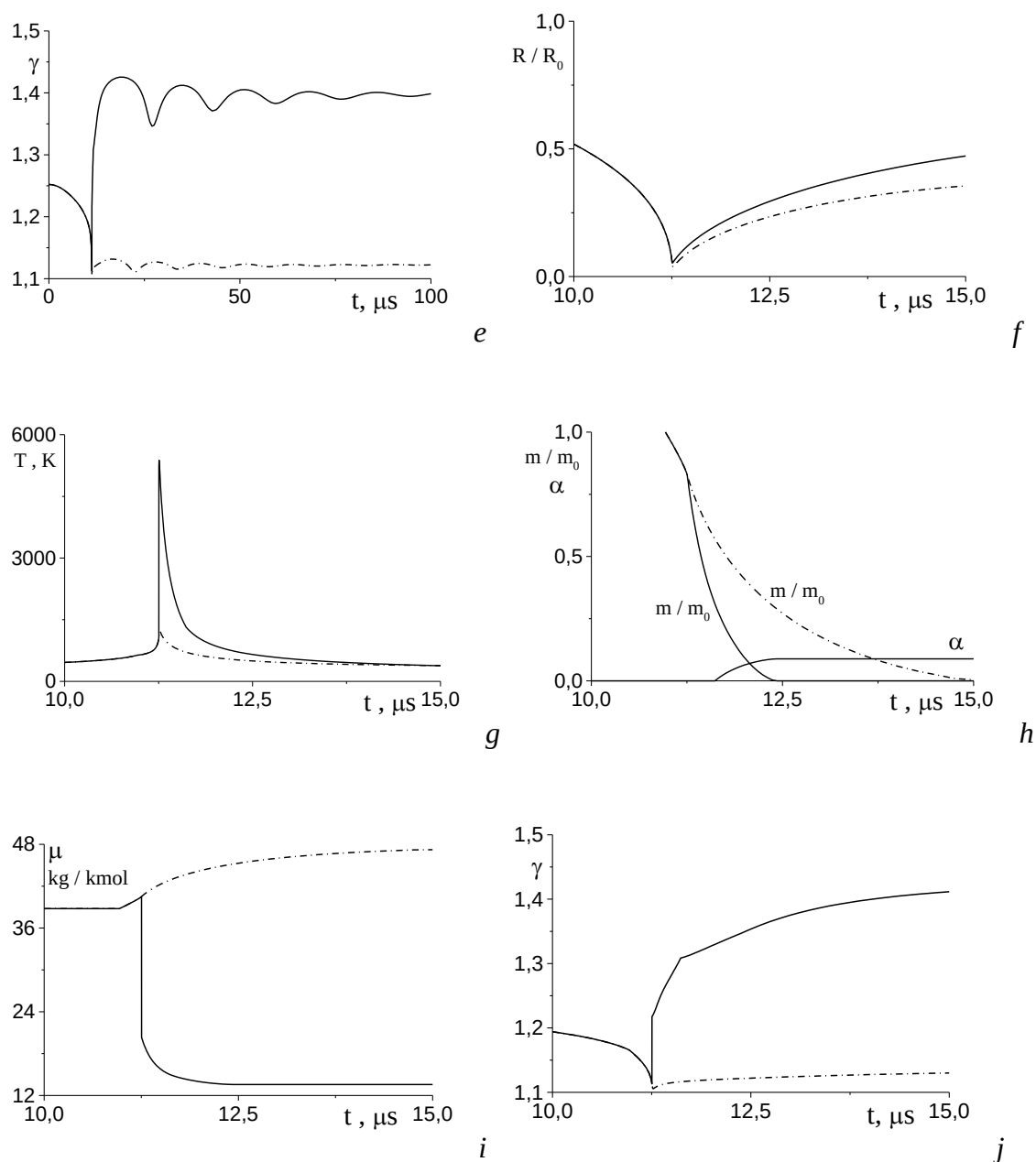


Рис. 2.18. Расчет динамики и воспламенения пузырька в смеси $[0.13 \text{ C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)} + 0.87 \text{ O}_2]$ (газ) – $[\text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)}]$ (жидкость). $P_{\text{shock}} = 120 \text{ атм}$, $T_0 = 298\text{К}$, $D_0 = 1 \text{ мкм}$, $P_0 = 1 \text{ атм}$, $R_0 = 1.6 \text{ мм}$, $M = 0.5M_0$.

Из рис. 2.18(b, c, g) видно, что финальные (после затухания пульсаций) температуры газа на сплошной и штрих-пунктирной кривых близки. Это является следствием уменьшения молярной массы газа и роста показателя адиабаты, появления сажи и дополнительного расширения газовой смеси при наличии взрыва пузырька по сравнению со случаем бесконечного периода индукции.

Вариант 3. На рис. 2.19 показан расчет динамики и воспламенения пузырька в смеси $[0.081 \text{ C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)} + 0.919 \text{ O}_2]$ (газ) – $[\text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)}]$ (жидкость). Начальный

состав газовой смеси соответствует давлению насыщенных паров циклогексана при температуре $T_0 = 288\text{K}$, $P_0 = 1\text{ атм}$; $R_0 = 1.85\text{ мм}$. Параметры M , D_0 , t_{inj} и период индукции t_i подобраны из сравнения проведенных расчетов и экспериментов [25, 265].

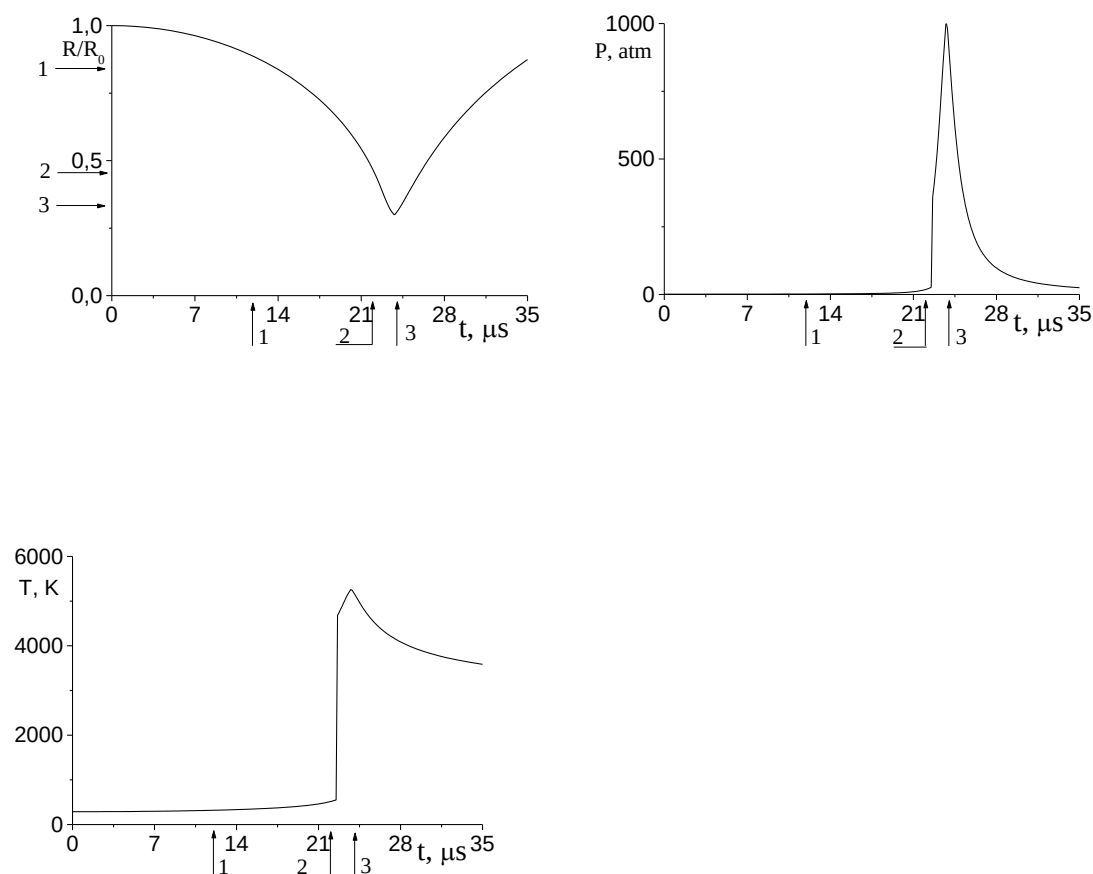


Рис. 2.19. Расчет динамики и воспламенения пузырька в смеси $[0.081 \text{ C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)} + 0.919 \text{ O}_2]$ (газ) – $[\text{C}_6\text{H}_{12} \text{ (циклогексан)}]$ (жидкость). $P_{Shock} = 40\text{ атм}$, $T_0 = 288\text{K}$, $D_0 = 1\text{ мкм}$, $P_0 = 1\text{ атм}$, $R_0 = 1.6\text{ мм}$, $M = 0.05M_0$.

Скачок давления и температуры связан с истечением периода индукции. Стрелочки на оси t показывают экспериментально измеренные характерные времена динамики и воспламенения пузырька. Первая стрелочка соответствует началу формирования кумулятивной струи. Вторая соответствует моменту воспламенения. Третья стрелочка показывает момент максимального сжатия пузырька t_{min} . Стрелочки на оси R (рис. 2.19(a)) показывают экспериментально измеренные величины радиуса пузырька, соответствующие моментам времени, отмеченным стрелочками на оси t . Видно, что имеется удовлетворительное соответствие между рассчитанными и экспериментально измеренными величинами t_i , t_{min} и соответствующими им радиусами пузырька.

2.6. Расчет параметров и структуры волны пузырьковой детонации при нормальных начальных давлениях

Разработанные нами модели химических процессов в пузырьках (см. Параграф 2.5.1. настоящей Главы) использованы в физико-математических моделях детонационных волн в пузырьковых средах, предложенных в нашей статье [6] и диссертации [304]. Как и в предложенной нами модели динамики и воспламенения пузырьков, реальные процессы межфазного тепло- и массообмена заменялись мгновенным впрыском микрокапель в пузырек и их последующим испарением. Полагалось, что до момента истечения периода индукции химической реакции не происходило, а в момент истечения периода индукции газовая смесь мгновенно приходила в состояние химического равновесия, которое сдвигалось по мере изменения радиуса пузырька и испарения микрокапель. Модель [6] межфазный тепло- и массообмен не учитывает, и, соответственно, она применима только для Систем I. В модели [304] межфазный массообмен учтен, и, соответственно, она применима и для Систем I, и для Систем II. Кроме того, в отличие от модели [6], модель [304] построена с учетом акустических потерь.

На основании моделей [6] и [304], соответственно А.В. Троцюком и С.П. Таратутой, были написаны компьютерные программы (назовем их Программа 1 и Программа 2), в которых использован принадлежащий нам принципиальный алгоритм описания химической реакции в пузырьках, в том числе при наличии межфазного массообмена.

В нашей работе [6] по Программе 1 были рассчитаны зависимости параметров и структуры волны от объемной доли пузырьков в двухфазной смеси. Были рассмотрены следующие пузырьковые Системы I, находящиеся при $T_0 = 298 \text{ K}$: смесь воды с глицерином – пузырьки, содержащие либо стехиометрическую водородо-кислородную смесь, либо стехиометрическую смесь ацетилена с кислородом. Результаты расчетов скорости волны от объемной доли пузырьков хорошо соответствовали эксперименту. Волна детонации в расчетах выходила на стационарный режим распространения, не зависящий от амплитуды инициирующей ударной волны. Дополнительно, в рамках Программы 1 были рассмотрены волны пузырьковой детонации при повышенных начальных давлениях и получен неизвестный ранее эффект распространения детонационной волны со скоростью, сверхзвуковой относительно “замороженной” по физическим процессам скорости звука (см. следующий пункт настоящей Диссертации 2.7).

В более поздней работе [292] наша модель [6] подвергнута критике за игнорирование акустического излучения. Это, согласно [292], должно препятствовать выходу волны на стационарный режим распространения и приводить к ошибкам в расчетах параметров и

структуры волны. Соглашаясь, в принципе, с этим замечанием работы [292], отметим, что хорошее соответствие эксперименту результатов расчетов, полученных в [6], свидетельствует о том, что ошибка, вызванная неучетом акустического излучения, была невелика. Что, естественно, в соответствии с [292], не гарантирует ошибок при расчете других вариантов. Ниже будем приводить результаты наших расчетов только по Программе 2, учитывающей акустические потери. Полученные по Программе 2 результаты хорошо соответствуют эксперименту. Они подтверждают качественный вывод работы [6] о существовании сверхзвукового по c_f режима распространения волны (см. следующий пункт настоящей Диссертации 2.7).

Представленные ниже результаты по расчетам параметров, структуры и пределов детонационной волны в Системе I и Системе II, получены по Программе 2 либо с нашим участием, либо нами (после необходимой адаптации Программы 2 к конкретным смесям и условиям). В расчетах полагалось, что при наличии межфазного массообмена впрыск микрокапель происходил при уменьшении диаметра пузырьков в три раза.

2.6.1. Параметры и структура волны пузырьковой детонации в Системе I

В качестве Системы I были рассмотрены водородо-кислородные пузырьки, находящиеся в смеси воды с глицерином при комнатной температуре.

В расчетах получено, что если химический состав пузырьковой смеси, концентрация пузырьков и масса перешедшей в газ жидкости находятся внутри области существования самоподдерживающейся детонационной волны, то после инициирования формируется волна, амплитуда которой заметно превышает инициирующее давление. Она распространяется со скоростью большей, чем скорость инициирующей волны. Происходит «отрыв» детонационной волны от инициирующей волны, о чем свидетельствует участок между детонационной волной и инициирующей волной, где давление существенно падает. Этот «отрыв» увеличивается по мере распространения волны. Параметры и структура детонационной волны выходят на стационар и не зависят от инициирующего давления. Описанный процесс формирования самоподдерживающейся детонационной волны качественно соответствует эксперименту (см., например, [241-247, 135, 310]). Характерная расчетная структура волны пузырьковой детонации в Системе I представлена на рис. 2.20, k_0 – объемная концентрация пузырьков в двухфазной смеси.

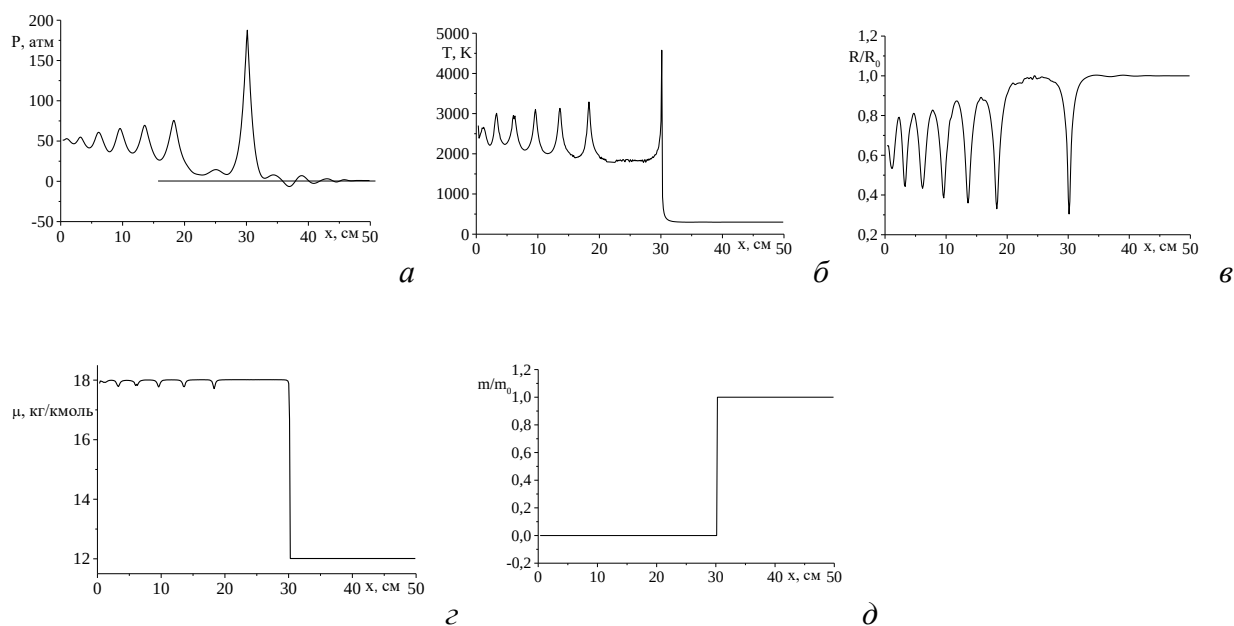


Рис. 2.20. Структура волны пузырьковой детонации в Системе I. Смесь: $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (газ) - вода с глицерином (жидкость); время после начала инициирования: 330 мкс; $T_0 = 293 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ атм}$, $M_L/M_0 = 1$, $D_0 = 5 \text{ мкм}$, $k_0 = 1\%$.

Для Системы I была проведена вариация суммарной массы микрокапель M_L , впрыскиваемой в пузырек. Получено, что увеличение массы испаренной жидкости не понижает, а повышает (хотя и незначительно) скорость волны. По-видимому, потери энергии на испарение жидкости, понижающие скорость волны, с небольшим превышением компенсируются увеличением давления газа в пузырьках, увеличивающим ее. Поскольку при очень существенном увеличении величины M_L/M_0 (от нуля до 5) скорость волны возрастала лишь на 100 метров в секунду, при расчете зависимости скорости детонации от объемной концентрации пузырьков и пределов детонации по составу и объемной концентрации пузырьков в Системе I (см. ниже) величина M_L/M_0 полагалась равной нулю.

На рис. 2.21 приведена расчетная зависимость скорости волны u_0 от объемной доли пузырьков в Системе I. Здесь же приведены экспериментальные результаты [135, 247, 248, 310]. Отметим неплохое соответствие расчетов эксперименту. Получено, что при концентрации водорода 0.1 и 10 % отрыва ДВ от инициирующего импульса не происходит и самоподдерживающаяся уединенная волна не формируется ни при каких значениях инициирующего давления, хотя при достаточно больших значениях воспламенение пузырьков и происходит. Таким образом, при данном содержании водорода в газе указанные значения являются нижним и верхним концентрационными пределами существования самоподдерживающейся детонации. Нижний предел связан с малым энергосодержанием в среде, верхний предел - с сильным затуханием детонационной волны.

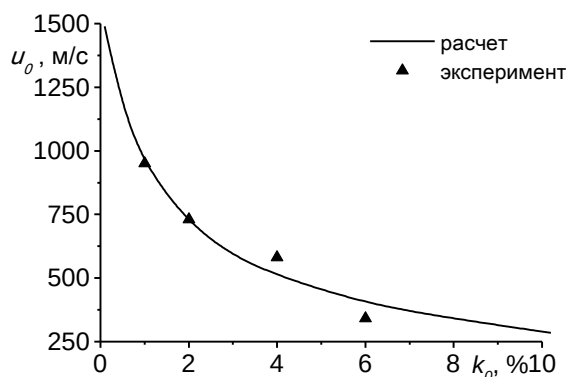


Рис. 2.21. Зависимость скорости пузырьковой детонации от концентрации газовой фазы в смесях $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (газ) - вода с глицерином (жидкость). Эксперимент [135, 247, 248, 310].

Аналогичные расчеты сделаны при концентрации водорода $0 \div 100$ %. Полученная граница области существования самоподдерживающейся детонационной волны в зависимости от состава газа и объемной доли пузырьков в двухфазной смеси нанесена на рис. 2.22. Видно, что расчет дает несколько более широкую область существования, чем эксперимент. Под областью существования волны пузырьковой детонации понимается совокупность тех значений k_0 и составов газа, при которых из первоначального инициирующего импульса формируется уединенная самоподдерживающаяся детонационная волна, параметры и структура которой выходят на стационар и не зависят от величины инициирующего импульса. При этом инициирующее давление выбирается достаточным для возбуждения детонации.

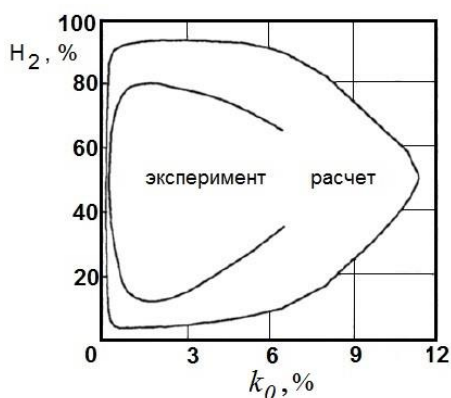


Рис. 2.22. Пределы пузырьковой детонации. Расчет и эксперимент [135, 248, 310]. Смесь: H_2/O_2 (газ) – $0.5 \text{H}_2\text{O} + 0.5$ глицерин (жидкость). $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 293$ К, $R_0 = 1.6$ мм.

В рамках используемой теоретической модели пузырьковой детонации не удастся объяснить установленную в [135, 247-249, 310] зависимость параметров волны, в частности ее скорости и области существования, от диаметра пузырьков и вязкости жидкости. В частности,

эксперимент дает увеличение скорости волны при увеличении вязкости жидкости. В то же время увеличение коэффициента динамической вязкости от величины, соответствующей воде, до величины, соответствующей, 70-процентному содержанию глицерина, практически не влияет на скорость детонации, уменьшая ее лишь на 30 м/с. Одной из причин этого является предположение используемой модели детонации о сферичности пузырьков вне зависимости от начальных условий, вида смеси и параметров волны. В то время как в эксперименте увеличение вязкости способствует сохранению сферической формы пузырьков, препятствуя их деформации и разрушению, ведущим к сильному росту межфазного тепло- и массообмена, а зачастую и к прекращению химической реакции в пузырьке.

Остается открытым вопрос о суммарной массе жидкости, переходящей в газ на первой пульсации пузырька в детонационной волне. Определенного ответа на этот вопрос нет и у нас. Приведем лишь некоторые соображения на этот счет.

Проведенные нами расчеты параметров детонации в Системах I (рис. 2.21 и 2.22, [6, 10]), в которых впрыск горючего в газ не учитывался, хорошо соответствуют эксперименту. Это косвенно свидетельствует о том, что в рассматриваемом примере искомая масса жидкости, перешедшая в газ, отнесенная к начальной массе газа, относительно невелика.

Попытка очень грубой оценки снизу суммарной массы инжектированных в пузырек микрокапель сделана нами в [26, 68] при моделировании ударно-волнового инициирования одиночного кислородсодержащего пузырька в жидком циклогексане, где использована известная формула М.А. Лаврентьева для расхода кумулятивной струи при пробивании мишени. Суммарная масса микрокапель, инжектированных в газ, принята равной массе кумулятивной струи, израсходованной при пробитии пузырька. Получено, что масса израсходованной части кумулятивной струи составляет порядка 6% от начальной массы газа в пузырьке. Отметим, что для пузырьковых смесей: жидкий предельный углеводород-воздух, впрыск и последующее испарение массы жидкости порядка 6% от начальной массы газа в пузырьке означает, что в газовой фазе формируется смесь, состав которой коррелирует со стехиометрической смесью (например, нетрудно показать, что в стехиометрических газовых смесях предельных углеводородов с воздухом массовая доля углеводородов составляет 6.4%). В то же время, в рассматриваемом примере масса струи, находящаяся внутри пузырька в момент пробития (эта масса может рано или поздно перейти в газ), превышает массу газа почти в два раза. По-видимому, эта масса может рассматриваться в качестве верхнего предела массы жидкости, которая может перейти в газ.

Вообще говоря, количество испаренной жидкости имеет физический предел сверху, связанный с давлением насыщенных паров: испарение прекращается, если парциальное давление паров жидкой фазы становится равным давлению ее насыщенных паров. Подобного

рода оценки массы перешедшей в газ жидкости сделаны в нашей работе [9] при моделировании ударно-волнового инициирования одиночного водородо-кислородного пузырька в воде и водородного пузырька, находящегося при криогенной температуре в жидком кислороде. Но такие оценки дают сильно завышенные значения массы испаренной жидкости.

2.6.2. Параметры и структура волны пузырьковой детонации в криогенной Системе II

В качестве Системы II рассмотрена криогенная смесь пузырьков водорода, находящихся в жидком кислороде. Расчет пузырьковой детонации в Системе II сделан впервые. Характерная структура детонационной волны показана на рис. 2.23. Отметим, что процесс инициирования и структура волны в рассмотренных Системах I и II, аналогичны (рис. 2.20 и 2.23), с той лишь разницей, что в Системе II химическая реакция не начинается до начала процесса испарения жидкости.

Как видно из рис. 2.23, молярная масса газа меняется в 7 раз. В Системе I ее изменение намного меньше (хотя тоже весьма значительно) – она меняется в 1.5 раза (рис. 2.20). Использование модели химического равновесия в газовой фазе при наличии межфазного массообмена, предложенной в Главе I настоящей Диссертации, позволило используемой нами модели пузырьковой детонации учесть столь сильное изменение молярной массы газа в пузырьке.

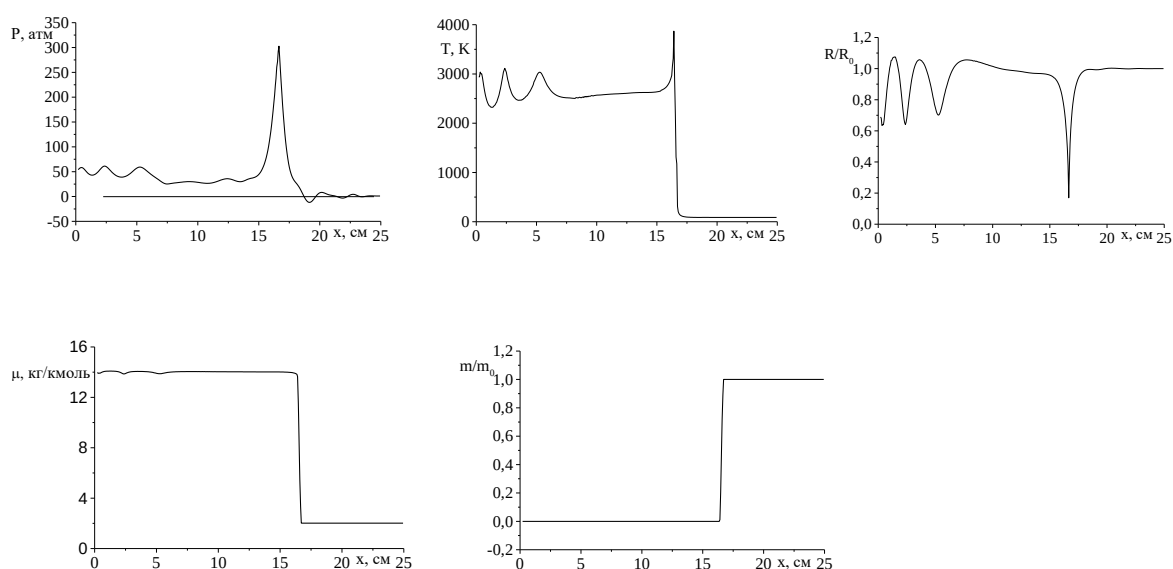


Рис. 2.23. Структура волны пузырьковой детонации в криогенной Системе II. Смесь: H_2 (газ) - O_2 (жидкость); время после начала инициирования: 260 мкс; $T_0 = 87 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ атм}$, $M/M_0 = 6$, $D_0 = 5 \text{ мкм}$, $k_0 = 2\%$.

2.7. Волна пузырьковой детонации при повышенных начальных давлениях

Напомним, что самоподдерживающийся процесс распространения уединенной волны химического превращения по химически активной пузырьковой среде, получивший название “пузырьковая детонация”, обнаружен и экспериментально исследован при атмосферных (или слегка повышенных) начальных давлениях. Он является сверхзвуковым по отношению к “равновесной” по физическим процессам скорости звука. Скачка параметров (подобно тому, как это имеет место в “классических” детонационных волнах (например, в газовых, газопылевых или газокапельных смесях) нет. Впереди волны распространяется предвестник, распространяющийся со сверхзвуковой по “замороженной” по физическим процессам скоростью.

Моделирование пузырьковой детонации до нас также проводилось лишь при атмосферных начальных давлениях. Расчет параметров пузырьковой детонации при повышенных начальных давлениях проведен нами впервые. Получены принципиально новые результаты по параметрам и структуре волны.

В нашей работе [6] впервые сделан расчет параметров и структуры волны пузырьковой детонации в Системе I при повышенных начальных давлениях и впервые показана возможность распространения волны пузырьковой детонации со сверхзвуковой (относительно “замороженной” скорости звука) скоростью, если начальное давление достаточно велико. Для пузырьков стехиометрического водородо-кислородного газа, находящихся в смеси воды с глицерином, получено, что при $P_0 = 100$ атм скорость детонации равна 1801 м/с, в то время как $c_f = 1733$ м/с (т.е. $u_0 > c_f$). Предвестник в такой волне не существует, поскольку волна распространяется быстрее него. Волна имеет передний ударный фронт, на котором происходит скачок давления.

Впоследствии в [292] было указано, что в нашей модели [6] отсутствуют акустические потери, и, соответственно, полученные на ее основе результаты поставлены под сомнение. В наших последующих расчетах [11, 12, 19, 20], которые были сделаны по модели (и соответствующей компьютерной программе), представленной в [104], и в которой акустические потери учтены, сверхзвуковой относительно “замороженной” скорости звука режим распространения волны все-таки получил подтверждение. Причем было получено, что он может реализоваться не только в Системе I, но и в Системе II.

Приведем объяснение рассматриваемому эффекту сверхзвукового режима распространения. Сначала рассмотрим химически активную пузырькову Систему I. Увеличение начального давления (при остальных фиксированных параметрах) ведет к увеличению энергонасыщенности пузырьковой среды. Соответственно, скорость пузырьковой детонации

будет возрастать и при определенном начальном давлении превысит c_f . В Системе II при росте начального давления, фиксированной величине остальных начальных параметров и фиксированной величине отношения массы испаренной жидкости к первоначальной массе газа в пузырьке, количество сгоревшего газа на единицу массы пузырьковой смеси также растет, что и приводит к росту скорости детонации и, при достаточно большом начальном давлении, к сверхзвуковому режиму распространения волны.

На рис. 2.24 показаны результаты наших расчетов структуры волны пузырьковой детонации в Системе I по модели (и соответствующей компьютерной программе), представленной в [304].

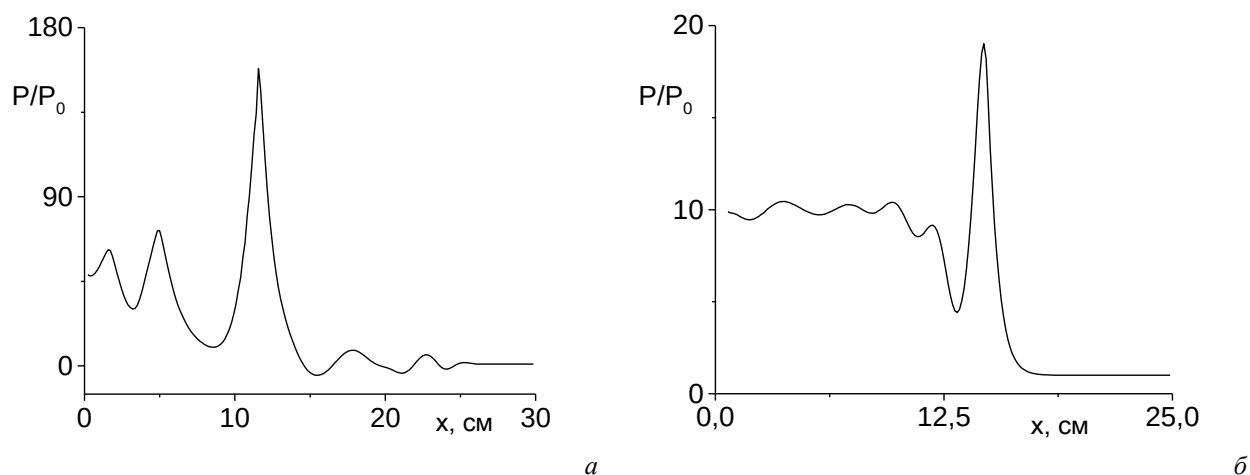


Рис. 2.24. Расчетные структуры волны пузырьковой детонации при до- (а) и сверхзвуковом (б) (относительно c_f) режимах распространения [19, 20].

Смесь: $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (газ) – $0.5 \text{H}_2\text{O} + 0.5$ глицерин (жидкость); $k_0 = 1\%$, $R_0 = 1.6$ мм.

(а): $P_0 = 1$ атм, $P_{\text{init}} = 50P_0$, $u_0 = 980$ м/с. (б): $P_0 = 150$ атм, $P_{\text{init}} = 10P_0$, $u_0 = 1882$ м/с.

Из рис. 2.24 и 2.20 видно, что профили давления при до- и сверхзвуковом (по c_f) режимах распространения существенно отличаются. Предвестник существует только при дозвуковом режиме. При сверхзвуковом режиме его нет, поскольку детонационная волна движется быстрее, чем он. Отсутствие скачка давления на рис. 2.24(б) объясняется тем, что он сглажен разностной схемой, имеющей искусственную вязкость, и не выделяющей газодинамические разрывы. В наших расчетах [6] разностная схема позволила получить структуру волны со скачком давления на переднем фронте детонационной волны, распространяющейся со сверхзвуковой (по c_f) скоростью.

Как следует из рис. 2.24, максимальная величина относительного давления P/P_0 при дозвуковом режиме распространения детонационной волны на порядок превышает соответствующую величину при сверхзвуковом режиме распространения. Этот результат

следует иметь в виду при оценке детонационной опасности химических реакторов, использующих взрывоопасные пузырьковые смеси, и работающих при повышенных начальных давлениях.

На рис. 2.25 представлены наши расчеты скорости пузырьковой детонации при различных начальных давлениях и концентрациях пузырьков [19, 20], выполненные по модели и соответствующей компьютерной программе, описанной в [304]. Подобные расчеты позволяют определить начальные давления и концентрации пузырьков, разграничивающие до- и сверхзвуковые режимы.

На основании рис. 2.25 можно также предположить, что при достаточно большом начальном давлении и наличии отрицательного пространственного градиента объемной концентрации пузырьков в смеси скорость детонационной волны будет меняться, а структура перестраиваться. Волна, у которой имеется предвестник и непрерывный рост давления, будет перестраиваться в волну со скачком давления на переднем ударном фронте. Это может быть направлением дальнейших исследований волны пузырьковой детонации.

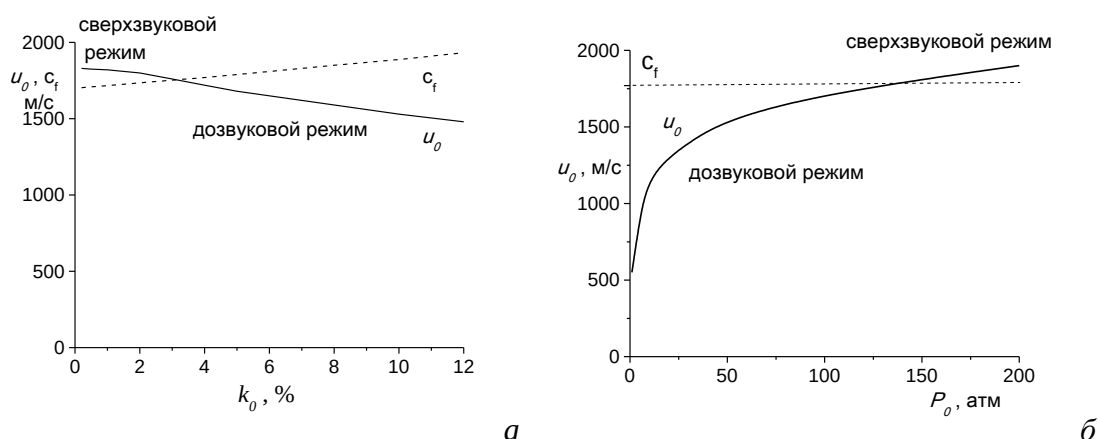


Рис. 2.25. Зависимость скорости детонации от объемной доли пузырьков в смеси и P_0 при до- и сверхзвуковом (по c_f) режимах распространения [19, 20].

Смесь: $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (газ) – $0.5 \text{H}_2\text{O} + 0.5$ глицерин (жидкость). (а): $P_0 = 100$ атм; (б): $k_0 = 4\%$.

Отметим, что предсказанные выше сверхзвуковые (по c_f) режимы распространения ДВ получены для достаточно больших P_0 . В рамках использованной модели волновой динамики среды, воспламенение пузырьков в ДВ есть следствие их адиабатического сжатия и нагрева. В то же время, для столь высоких P_0 акустическое сопротивление газовой фазы достаточно велико и инициирование взрыва пузырьков преломленной УВ, возникающей при их нагружении передним ударным фронтом ДВ, возможно. В этом случае механизм распространения сверхзвуковой ДВ будет отличаться от рассмотренного в данной Главе и будет связан с воспламенением пузырьков преломленными УВ. Характер волнового процесса в

пузырьке (дефлаграция или детонация?) будет зависеть от конкретных условий. Отметим, что описанный здесь механизм распространения сверхзвуковой ДВ нигде не рассматривался.

2.8. Периодические взрывные процессы в пузырьковых средах, содержащих жидкое монотопливо

Рассмотрим взрывные процессы в пузырьковых средах, содержащих жидкое монотопливо. Покажем, что они должны иметь ряд существенных особенностей, отличающих такие среды от всех остальных химически активных пузырьковых сред.

Действительно, одиночный пузырек даже химически инертного газа, находящегося в жидком монотопливе, способен взрываться при нагружении достаточно сильной ударной волной. Это связано с резким уменьшением радиуса пузырька, впрыском монотоплива в газ и инициированием химической реакции вследствие роста температуры при сжатии пузырька. Более того, рассматриваемый пузырек способен взрываться последовательно несколько раз при его нагружении серией ударных волн. Поскольку каждое последующее нагружение ударной волной также будет сопровождаться схлопыванием пузырька и ростом температуры, “впрыском” новой порции монотоплива в газ и, соответственно, последующей экзотермической химической реакцией разложения паров монотоплива даже без наличия окислителя в газе. “Впрыск” жидкости в газ обеспечивается пробиванием пузырька микроструйкой с последующим распылением и испарением микрокапель и испарением жидкости с поверхности пузырька. Естественно, количество таких последовательных взрывов при периодическом нагружении пузырька не может быть бесконечным. Это связано как с механическим разрушением пузырька на ряд более мелких частей вследствие гидродинамических неустойчивостей, так и с уменьшением удельного тепловыделения химической реакции на единицу массы газа в пузырьке, ростом давления в пузырьке, связанным, в том числе, с увеличением массы газа при каждом “впрыске” и так далее.

Для сравнения отметим, что исследованные экспериментально и традиционно рассматриваемые в теории волны пузырьковой детонации могут распространяться по смеси только один раз вследствие необратимости химических превращений. Повторное прохождение детонационной волны по одной и той же пузырьковой смеси невозможно.

Рассмотренная принципиальная возможность многократных взрывов пузырька, интересная сама по себе, может иметь весьма нетривиальные и важные последствия для волн пузырьковой детонации. А именно, через пузырьковую среду, содержащую жидкое монотопливо, возможно многократное прохождение детонационной волны! Каждая последующая волна будет сопровождаться очередным “впрыском” монотоплива в газ и последующей экзотермической химической реакцией. Естественно, количество возможных

прохождений детонационной волны не может быть бесконечным вследствие механического разрушения пузырьков, уменьшения удельного тепловыделения и т.д. (см. выше). Многократное прохождение детонационной волны через рассматриваемую пузырьковую смесь может быть организовано, например, путем ее последовательного отражения от жестких противоположных стенок трубы. Более того, если одна или обе таких стенки являются упругими и отделяют пузырьковую смесь от пространства, заполненного водой, то в результате серии отражений детонационной волны в воде будет генерироваться серия достаточно мощных импульсов сжатия в сотни атмосфер, а интервал между импульсами будет зависеть от скорости волны и длины трубы. На рис. 2.26(а) показана принципиальная схема устройства для реализации многократного прохождения детонационной волны по пузырьковой среде и генерации серии мощных акустических волн в жидкости: На рис. 2.26(б) показана временная “развертка” процесса.

Отметим, что необходимым условием реализации многократного взрыва пузырька и многократного прохождения детонационной волны по пузырьковой среде является отсутствие взрывной экзотермической реакции в жидком монотопливе при ударно-волновых нагрузках и схлопывании пузырьков.

Естественно, приведенные здесь рассуждения о возможности многократного взрыва пузырька и многократного прохождения волны пузырьковой детонации в смесях, содержащих жидкое монотопливо, являются лишь качественными и нуждаются в экспериментальном подтверждении. В то же время, по нашему мнению, они могут служить отправной точкой для соответствующих теоретических и экспериментальных исследований.

Пузырьковые среды с химически активной газовой фазой рассматривались в научной литературе как акустический аналог лазерных систем и вероятный источник мощного акустического излучения [237]. Описанную выше пузырьковую систему, содержащую монотопливо, и способную к генерации серии детонационных волн внутри себя и серии сильных импульсов сжатия в окружающем пространстве, также можно назвать акустическим “лазером”. Для этого надо принять во внимание физическую аналогию между “впрыском” монотоплива в пузырек и “накачкой” “обычного” лазера, а также хорошо известную [237] способность пузырьковых кластеров к когерентному поглощению и последующему переизлучению акустических сигналов. Принципиально новым (по сравнению с рассматриваемыми акустическими “лазерами” на основе химически активных пузырьковых систем) здесь является периодическая “накачка” акустического “лазера” и периодическое же излучение акустических сигналов.

В нашей статье [14] сделан первый (и до настоящего момента времени единственный) расчет параметров волны пузырьковой детонации при ее однократном прохождении по смеси

на основе монотоплива (гидразина). В расчете рассмотрена следующая смесь: пузырьки насыщенных паров гидразина - жидкий гидразин.

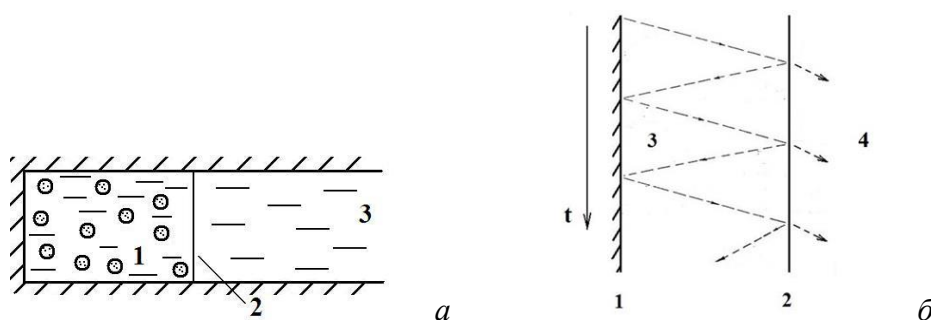


Рис. 2.26. Волна пузырьковой детонации в смеси, содержащей жидкое монотопливо.

а - принципиальная схема устройства для реализации многократного прохождения детонационной волны по пузырьковой среде и генерации серии мощных акустических волн в жидкости; 1 – пузырьковая смесь, содержащая жидкое монотопливо, 2 – упругая мембрана, 3 – вода.

б - временная развертка процесса; 1 – твердая стенка, 2 – упругая мембрана, 3 - пузырьковая смесь, содержащая жидкое монотопливо, 4 – вода. Стрелочки показывают направление движения волны пузырьковой детонации (между жесткой стенкой и упругой мембраной) и направление движения ударных волн в воде.

Для проведения расчета за основу была взята компьютерная программа, представленная в [304]). Напомним, что в этой программе использован принадлежащий нам алгоритм расчета химических превращений (в том числе при наличии межфазного массообмена). Блок рассматриваемой программы, отвечающий за химические процессы, был нами адаптирован для рассматриваемого монотоплива.

Согласно расчетам, скорость детонации уменьшается при увеличении объемной доли пузырьков и увеличении массы перешедшей в газ жидкости. Полученный эффект уменьшения скорости детонации при увеличении объемной доли пузырьков аналогичен соответствующим эффектам в Системах I и II. Небольшое уменьшение скорости детонации при увеличении массы испаренной жидкости связано, по-видимому, с уменьшением теплового эффекта химической реакции на единицу массы газа.

2.9. Заключение

1. Проведена высокоскоростная видеосъемка процесса нормального отражения волны газовой детонации от поверхности химически активной пузырьковой жидкости. Показано, что имеет место механическое перемешивание фаз, существенно интенсифицирующее межфазный тепло- и массообмен.

Выполнены расчеты, на основании которых создано механическое устройство для генерации ударной волны, инициирующей взрывные процессы в химически активной пузырьковой смеси. Волна инициируется свободно падающим твердым телом при его ударе о поверхность раздела фаз или поверхность другого твердого тела, частично погруженного в пузырьковую среду.

2. Зарегистрирован процесс инициирования взрыва химически активных пузырьков преломленными в них вторичными ударными волнами, порожденными взрывами соседних пузырьков. Необходимым условием такого инициирования является предварительное сжатие пузырьков в первичной ударной волне, не приводящее к их инициированию.

Обнаруженный эффект подкреплён оценкой температуры газа за фронтом преломленной волны, которая, при достаточно близком расстоянии между взорвавшимся и сжатым пузырьком, превышает температуру самовоспламенения.

3. Предложена модель ударно-волновой динамики и взрыва одиночного пузырька в жидкости, построенная с учетом (i) сжимаемости и (ii) вязкости жидкости, (iii) потерь энергии на акустическое излучение, (iv) межфазного тепло- и массообмена, (v) механического перемешивания фаз, (vi) периода индукции, (vii) сдвига химического равновесия, (viii) наличия микрочастиц сажи в продуктах химической реакции. Химические превращения в пузырьке описываются по представленным в Главе 1 моделям химической кинетики и химического равновесия газовых и газожидкостных систем. Это позволило впервые принять во внимание сильные изменения термодинамических параметров газа в пузырьке, обусловленные химической реакцией, межфазным массообменом и возможным образованием сажи в продуктах взрыва.

Предлагаемая модель не имеет равных по широте диапазона рассматриваемых химических составов пузырьковых Систем. Она применима для водородо-кислородных и углеводородо-кислородных пузырьковых Систем I и II типа, а также гибридных углеводородо-кислородных систем и пузырьковых систем на основе жидких монотоплив.

По предложенной модели выполнены расчеты взрыва одиночных пузырьков в водородо-кислородной Системе I типа и (впервые) криогенной водородо-кислородной Системе II типа и гибридной углеводородо-кислородной смеси на основе жидкого циклогексана. В расчетах проводилась вариация параметров межфазного массообмена и концентрации инертных разбавителей в газовой фазе. Результаты расчетов соответствуют имеющимся экспериментальным данным.

4. В рамках моделирования детонационной волны в химически реагирующей пузырьковой смеси впервые сделан учет межфазного тепло- и массообмена, вызванного механическим перемешиванием фаз (впрыском и горением микрокапель), периода индукции,

сдвига химического равновесия и возможного наличия микрочастиц сажи в продуктах химической реакции. При описании физико-химических процессов в пузырьках использованы результаты проведенного моделирования ударно-волновой динамики и взрыва одиночных пузырьков. Это позволило расширить диапазон рассматриваемых пузырьковых систем с водородо- и углеводородо-кислородных Систем I типа на Системы II типа, гибридные углеводородо-кислородные Системы и пузырьковые системы на основе жидких монотоплив.

Сделан расчет параметров и структуры детонационной волны в водородо- и углеводородо-кислородных Системах I типа и (впервые) криогенных водородо-кислородных Системах II типа и пузырьковой смеси на основе монотоплива (гидразина). Результаты расчетов зависимости скорости волны от объемной доли пузырьков хорошо соответствуют имеющемуся эксперименту.

Сделан расчет области существования пузырьковой детонации в зависимости от концентрации пузырьков и начального химического состава смеси (на примере водородо-кислородных пузырьков, находящихся в смеси воды с глицерином). Результаты расчетов хорошо соответствуют эксперименту.

5. Показана не известная ранее возможность распространения детонационной волны со сверхзвуковой (относительно “замороженной” по физическим процессам скорости звука) скоростью при достаточно больших начальных давлениях в пузырьковой смеси. Предвестник в такой волне отсутствует, а давление на ее переднем фронте испытывает скачок. Максимальная величина относительного давления при дозвуковом режиме распространения детонационной волны на порядок превышает соответствующую величину при сверхзвуковом режиме распространения.

6. Качественно рассмотрены периодические взрывные процессы в пузырьковых средах, содержащих жидкое монотопливо. Высказаны и обоснованы предположения о возможности многократного взрыва одиночного пузырька при его нагружении серией ударных волн, и многократного прохождения детонационной волны по жидкости с распределенными в ней пузырьками.

Предложена концепция акустического аналога лазерных систем (“акустического лазера”) на основе детонации пузырьковых систем, содержащих жидкое монотопливо, и предложена принципиальная схема генератора серии мощных акустических сигналов в окружающем пространстве. Принципиально новым (по сравнению с предыдущими аналогами, основанными на детонации химически активных пузырьковых систем) является периодическая “накачка” “акустического лазера” (“впрыск” монотоплива в пузырек) и периодическое излучение акустических сигналов.

ГЛАВА 3. КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОВ ГОРЮЧЕГО ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В ГАЗОВЫХ И ГАЗОПЫЛЕВЫХ СМЕСЯХ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ

3.1 Введение

Взрывы химически активных газовых и газожидкостных смесей – удел не только слаборазвитых стран с низкой культурой производства и не имеющих достаточных интеллектуальных и материальных ресурсов для обеспечения взрывобезопасности. С пугающей регулярностью они происходят и в высокоразвитых странах, где инвестируются значительные интеллектуальные и материальные ресурсы для обеспечения взрывобезопасности. Одна из причин подобного положения вещей стоит в том, что общепринятые нормы и правила взрывобезопасности далеки от совершенства и нуждаются в развитии и корректировке. Одно из традиционных требований для предотвращения взрыва газовой смеси состоит в том, что ее химический состав должен находиться вне концентрационных пределов воспламенения [277, 311, 312], т.е. чтобы концентрация паров горючего в смеси была меньше нижнего или больше верхнего концентрационного предела воспламенения (НКПВ и ВКПВ соответственно). Однако подобная точка зрения далеко не универсальна. Например, взрывы смесей, находящихся вне концентрационных пределов воспламенения происходят при наличии катализаторов [313] или жидких микрочастиц [277]. В настоящей Главе на примере смеси циклогексана с кислородом и азотом будет показана принципиальная возможность конденсации паров тяжелого углеводородного горючего за фронтом ударной волны, распространяющейся в переобогащенных горючим газовых смесях. Конденсация может существенно (до нескольких раз) увеличить содержание окислителя в газе. В результате смеси, начальная концентрация паров горючего в которых превышает верхний концентрационный предел воспламенения, могут взрываться, если конденсация сдвинет состав смеси в область воспламенения.

Отметим, что принципиальная возможность конденсации паров горючего за фронтом ударной волны нетривиальна. Например, в классической монографии [124] (параграф 132) говорится о невозможности конденсации паров за фронтом ударной волны: “сжатие газа в обычной ударной волне ... не может привести к конденсации паров, так как эффект увеличения давления в ударной волне перекрывается в смысле его влияния на степень пересыщения обратным эффектом повышения температуры”. Говоря иными словами, конденсация паров за фронтом УВ невозможна, так как увеличение парциального давления паров вследствие сжатия на ударном скачке меньше, чем увеличение давления насыщенных паров из-за скачка температуры.

Действительно, данное утверждение совершенно справедливо для широчайшего диапазона газовых смесей, показатель адиабаты которых достаточно далек от единицы (т.е. для которых условие $(\gamma - 1) \ll 1$ не выполняется). Например, все одно- и двухатомные газы и их смес, смеси легких углеводородов с воздухом, не сильно переобогащенные смеси тяжелых углеводородов с кислородом и азотом и так далее. В то же время еще в [314] была отмечена возможность конденсации паров за фронтом ударной волны в (модельном) газе Ван дер-Ваальса с достаточно большой теплоемкостью вблизи критической точки перехода жидкость-пар (впоследствии теоретические выводы работы [314] были экспериментально подтверждены в [315]). Но возможность конденсации паров горючего в ударной волне на примере реальной газовой смеси и влияние такой конденсации на взрывобезопасность ранее не обсуждались.

Рассмотрим кислородсодержащую газовую смесь, насыщенную парами циклогексана и покажем принципиальную возможность конденсации паров горючего за фронтом ударной волны, распространяющейся по такой (не модельной, а вполне реальной) смеси и отметим принципиальное влияние данного процесса на пожаро- и взрывобезопасность. Циклогексан служит типичным примером тяжелого углеводородного горючего с высоким давлением насыщенных паров. Концентрация насыщенных паров циклогексана даже при комнатной температуре достаточно велика [264]. Например, при температуре 20°C и давлении 1 атм химический состав газовой смеси, в которой присутствуют насыщенные пары циклогексана и кислород, практически равен стехиометрическому составу: $0.1 \text{ C}_6\text{H}_{12} + 0.919 \text{ O}_2$. Уже при температуре 35°C концентрация горючего в рассматриваемой смеси вдвое превышает стехиометрическую. А при температуре 80°C давление насыщенных паров циклогексана практически равно атмосферному. Таким образом, химический состав и физические свойства рассматриваемой газовой смеси сильно зависят от температуры. Концентрация паров горючего растет, если начальная температура смеси увеличивается. В результате, если начальная температура системы достаточно высока, концентрация паров горючего в смеси превышает ВКПВ (точка А на рис. 3.1; формально такая газовая смесь может рассматриваться как пожаро-взрывобезопасная). Будем далее называть такую смесь переобогащенной горючим смесью.

Если концентрация паров тяжелого углеводородного горючего в газовой смеси достаточно велика, то показатель адиабаты смеси γ близок к единице ($\gamma \approx 1$). Например, химический состав газовой смеси, состоящей из кислорода и насыщенных паров циклогексана при температуре 351 К и давлении 0,1 МПа, имеет вид $0,933 \text{ C}_6\text{H}_{12} + 0,067 \text{ O}_2$, а ее показатель адиабаты равен 1,06. Эта величина может быть легко рассчитана по величине давления насыщенного пара и теплоемкостям кислорода и паров циклогексана. Подчеркнем, что широко используемые в промышленности процессы жидкофазного окисления циклогексана имеют еще более высокие температуры [232, 316, 317], и показатель адиабаты насыщенной парами смеси

может быть еще меньше. Сильное переобогащение циклогексано-воздушной смеси парами циклогексана может иметь место и при нормальной температуре в случае аварийной утечки достаточно большого количества циклогексана из трубопроводной системы и его смешения с окружающей атмосферой.

Хорошо известно [124], что для параметров плоской ударной волны в политропном газе справедливы следующие формулы:

$$\frac{T}{T_0} = \frac{[2\gamma M^2 - (\gamma - 1)][(\gamma - 1)M^2 + 2]}{(\gamma + 1)^2 M^2}, \quad (3.1)$$

$$\frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma}{\gamma + 1} M^2 - \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1}, \quad (3.2)$$

где $M = \frac{D}{c_0}$, $c_0^2 = \gamma \frac{P_0}{\rho_0}$.

Здесь c и D – скорость звука и скорость ударной волны; M – число Маха; P , T , ρ и γ – давление, температура, плотность и показатель адиабаты. Индекс “0” соответствует начальному состоянию.

Пусть ударная волна распространяется по переобогащенной тяжелым углеводородным горючим газовой смеси, т.е. смеси, концентрация горючего в которой превышает ВКПВ. В соответствии с вышесказанным, смесь имеет близкий к единице показатель адиабаты. Отметим, что ударные волны в атмосфере промышленных зданий и сооружений вполне возможны. Они могут возникать как вследствие механических воздействий (например, разрыва сосудов высокого давления), так и быстрого локального выделения энергии (локальных взрывов).

Как видно из (3.1), (3.2), если $\gamma \approx 1$, температура газа на фронте ударной волны практически не растет ($T/T_0 \sim \text{const}$). Поскольку давление насыщенных паров есть функция температуры, то, соответственно, его изменение в ударной волне также невелико. В то же время давление газа (и, соответственно, парциальное давление паров горючего) в ударной волне может существенно возрасти ($P/P_0 \sim M^2$). Таким образом, следует ожидать, что парциальное давление горючего станет выше давления насыщенных паров. А это приведет к конденсации паров горючего в ударной волне.

Конденсация меняет химический состав газа, уменьшая концентрацию паров горючего. В результате химический состав переобогащенного горючим газа сдвигается в направлении области воспламенения. При достаточно большой величине конденсации состав газа может сместиться внутрь самой области воспламенения (см. рис. 3.1). Таким образом,

рассматриваемая смесь, начальная концентрация паров горючего в которой превышает ВКПВ, может, тем не менее, взрываться.

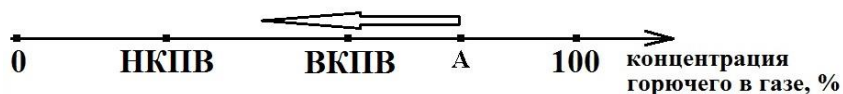


Рисунок 3.1. Изменение концентрации паров горючего вследствие конденсации в ударной волне. НКПВ и ВКПВ – нижний и верхний концентрационные пределы воспламенения, А – начальная концентрация паров горючего в газе. Стрелочка показывает, что вследствие конденсации концентрация паров горючего в газовой смеси уменьшается и может сдвинуться в область воспламенения. Изменение НКПВ и ВКПВ вследствие роста давления и температуры в ударной волне не показано.

В настоящей Главе будет рассмотрена конденсация паров горючего за плоской ударной волной в переобогащенной парами циклогексана газовой смеси. Будет проанализировано влияние конденсации на параметры, химический состав газа и взрывные характеристики смеси.

Будет сделана оценка характерного времени конденсации и проанализировано влияние взвешенных в газе твердых микрочастиц на массу паров горючего, конденсируемую в жидкость.

Ниже будут использованы следующие основные обозначения: P , T , ρ , μ , γ , I – давление, температура, плотность, молярная масса, показатель адиабаты и энтальпия газа; V – удельный объем газа; M – число Маха; D – скорость ударной волны; c_0 – скорость звука; u – скорость газа; P^f , P_{sat}^f – парциальное давление паров горючего и давление его насыщенных паров; α^f , α^{O_2} , α^{N_2} – мольные доли паров горючего, кислорода и азота; β^f , β^{O_2} , β^{N_2} – массовые доли паров горючего, кислорода и азота; μ^f , μ^{O_2} , μ^{N_2} – молярные массы горючего, кислорода и азота; ρ^f , ρ^{O_2} , ρ^{N_2} – плотность паров горючего, кислорода и азота в смеси; θ – параметр переохлаждения; I^f , I^{O_2} , I^{N_2} – энтальпия паров горючего, кислорода и азота; I_L^f – энтальпия жидкого горючего; T_{sat} – температура паров, насыщенных при данном давлении; ρ^* – объемная плотность жидкого циклогексана; ε – массовая доля паров горючего, оставшихся в газовой фазе после завершения конденсации; δ – массовая доля паров горючего, перешедших в жидкое состояние; R – универсальная газовая постоянная; Q – теплота испарения; $\bar{r}$ и $\bar{m}$ – радиус и масса сферической твердой частицы; r_Σ и m_Σ – радиус и масса сферической капли с твердым

ядром; m_{liquid} - масса слоя жидкости, покрывающего твердую частицу; $\rho_{particle}$ и ρ_{liquid} - плотность твердой частицы и жидкого горючего; $\hat{\rho}$ - объемная плотность твердых частиц; ρ^* - объемная плотность жидкого горючего; $\bar{K}$ - объемная доля частиц перед фронтом волны; $\tau_{diffusion}$ - характерное время диффузии; d_{diff} - коэффициент диффузии; L - характерное расстояние между частицами; N - среднее число молекул в единице объема, l - характерный масштаб пульсации; v - характерная скорость пульсации.

Индекс “0” соответствует начальному состоянию, индекс “*final*” соответствует параметрам в точке окончания конденсации.

3.2 Модель стационарной одномерной ударной волны без и с учетом конденсации паров горючего

Принципиальную возможность конденсации паров горючего за фронтом ударной волны в газе продемонстрируем на примере одномерной стационарной ударной волны, распространяющейся по переобогащенной горючим смеси паров циклогексана с кислородом и азотом: $\alpha_0^f C_6H_{12} + \alpha_0^{O_2} O_2 + \alpha_0^{N_2} N_2$ ($\alpha_0^f + \alpha_0^{O_2} + \alpha_0^{N_2} = 1$). Проанализируем два сценария распространения ударной волны. В рамках первого сценария возможная конденсация паров горючего игнорируется. В рамках второго сценария конденсация паров учитывается.

Рассчитаем параметры стационарной одномерной ударной волны в рамках первого сценария. Такой расчет принципиальных сложностей не представляет. Будем использовать стандартные уравнения для описания стационарной одномерной УВ [121, 124] для рассматриваемой газовой смеси, записанные в системе координат, связанной с фронтом волны:

$$\rho u = \rho_0 D \quad (3.3)$$

$$P + \rho u^2 = P_0 + \rho_0 D^2 \quad (3.4)$$

$$I + \frac{u^2}{2} = I_0 + \frac{D^2}{2} \quad (3.5)$$

$$\frac{P}{\rho} = \frac{RT}{\mu_0} \quad (3.6)$$

$$\mu_0 = \alpha_0^f \mu^f + \alpha_0^{O_2} \mu^{O_2} + \alpha_0^{N_2} \mu^{N_2} \quad (3.7)$$

$$\rho_0 = \frac{P_0 \mu_0}{RT_0} \quad (3.8)$$

$$I = \beta_0^f I^f + \beta_0^{O_2} I^{O_2} + \beta_0^{N_2} I^{N_2} \quad (3.9)$$

$$I_0 = \beta_0^f I_0^f + \beta_0^{O_2} I_0^{O_2} + \beta_0^{N_2} I_0^{N_2} \quad (3.10)$$

$$\beta_0^f = \frac{\alpha_0^f \mu^f}{\mu_0} \quad (3.11)$$

$$\beta_0^{N_2} = \frac{\alpha_0^{N_2} \mu^{N_2}}{\mu_0} \quad (3.12)$$

$$\beta_0^{O_2} = 1 - \beta_0^f - \beta_0^{N_2} \quad (3.13)$$

Поскольку возможная конденсация паров игнорируется, состав газовой смеси (мольные доли газообразных компонент) и ее молярная масса в волне не меняются. Отметим, что если конденсация возможна, то данная система уравнений описывает также и параметры потока непосредственно за ударной волной, когда конденсация еще не началась.

Уравнения (3.3)-(3.6) совместно с формулами (3.7)-(3.13) и формулами для вычисления энтальпий образуют систему алгебраических уравнений, которая решалась методом Ньютона. Задавался начальный состав газовой смеси ($\alpha_0^f, \alpha_0^{O_2}, \alpha_0^{N_2}$) и величины P_0, T_0 . Данная система уравнений позволяет рассчитать величины u, P, T, D при различных значениях величины относительного удельного объема $V/V_0, V = \frac{1}{\rho}$.

Энтальпия паров циклогексана рассчитывалась по приближенной формуле:

$$I^f - I_0^f = 4.82(T - 273.15)^{0.5} - 4.29 \cdot 10^{-2} (T - 273.15) + 9.5 \cdot 10^{-2} (T - 273.15)^{1.5} \text{ кДж/кг},$$

где I_0^f - энтальпия газообразного циклогексана при $T = 273.15$ К. Неточность вычисления энтальпии по данной формуле для $273.15 \text{ К} < T < 1273.15 \text{ К}$ не превышает 3% [318, 319]. Энтальпии водорода и азота вычислялись по справочнику [198].

Молярные массы кислорода, азота и циклогексана равны: $\mu^{O_2} = 32$ кг/кмоль, $\mu^{N_2} = 28$ кг/кмоль и $\mu^f = 84$ кг/кмоль соответственно. Парциальное давление паров циклогексана P^f равно: $P^f = \alpha_0^f P$. Давление насыщенных паров циклогексана P_{sat}^f (в МПа) рассчитывается по формуле из справочника [264]:

$$P_{sat}^f = 10^{d-3}, \quad d = a - \frac{b}{T - 273.15 + c}, \quad a = 5.97636, \quad b = 1206.47, \quad c = 223.136. \quad (3.14)$$

Степень пересыщения паров горючего будем характеризовать параметром переохлаждения θ [199]:

$$\theta = \frac{T_{sat} - T}{T_{sat}}.$$

Здесь T_{sat} – температура паров, насыщенных при данном давлении, T – фактическая температура. T_{sat} может быть рассчитана по формуле (3.14):

$$T_{sat} = \frac{b}{a - 3 - \lg P^f} - c + 273.15.$$

Если имеется возможность конденсации паров (парциальное давление паров горючего превышает давление насыщенных паров горючего ($P^f > P_{sat}^f$)), то $\theta > 0$. В конце конденсационного процесса ($P^f = P_{sat}^f$) достигается насыщенное состояние и $\theta = 0$. Параметр переохлаждения был рассчитан для первого сценария. В рамках второго сценария этот параметр равен нулю.

Для расчета профиля параметров волны при наличии конденсации необходимо учитывать кинетику конденсационного процесса. В данной работе кинетика конденсации паров не учитывается. Но для расчета параметров потока после завершения конденсации достаточно решить систему алгебраических уравнений: уравнения состояния, законов сохранения и условия равенства давления насыщенных паров и парциального давления паров горючего.

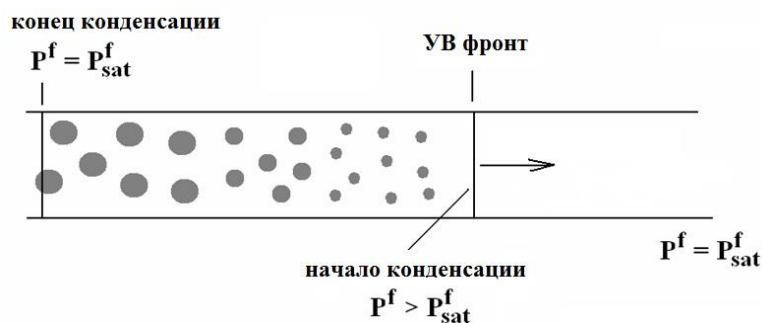


Рисунок 3.2. Схема одномерной стационарной ударной волны при наличии конденсации.

Схема одномерной стационарной волны при наличии конденсации (второй сценарий) представлена на рис. 3.2. Для расчета параметров потока за фронтом стационарной одномерной

ударной волны в момент окончания конденсации паров горючего будем использовать следующие предположения. Конденсированная фаза находится в механическом и термодинамическом равновесии с газом, т.е. скорость и температура газа и жидкости равны. Давление насыщенных паров и парциальное давление паров циклогексана равны. Объем конденсированной фазы пренебрежимо мал. Таким образом, уравнения, которые описывают параметры потока позади одномерной стационарной ударной волны в момент окончания конденсации, имеют вид:

$$(\rho^f + \rho^*) u = \rho_0 D \beta_0^f \quad (3.15)$$

$$\rho^{O_2} u = \rho_0 D \beta_0^{O_2} \quad (3.16)$$

$$\rho^{N_2} u = \rho_0 D \beta_0^{N_2} \quad (3.17)$$

$$P^f + P^{O_2} + P^{N_2} + (\rho^f + \rho^{O_2} + \rho^{N_2} + \rho^*) u^2 = P_0 + \rho_0 D^2 \quad (3.18)$$

$$\rho^f u \left(I^f + \frac{u^2}{2} \right) + \rho^{O_2} u \left(I^{O_2} + \frac{u^2}{2} \right) + \rho^* u \left(I_L^f + \frac{u^2}{2} \right) = \rho_0 D \left(I_0 + \frac{D^2}{2} \right) \quad (3.19)$$

$$\frac{P^f}{\rho^f} = \frac{RT}{\mu^f} \quad (3.20)$$

$$\frac{P^{O_2}}{\rho^{O_2}} = \frac{RT}{\mu^{O_2}} \quad (3.21)$$

$$\frac{P^{N_2}}{\rho^{N_2}} = \frac{RT}{\mu^{N_2}} \quad (3.22)$$

$$P_{sat}^f = P^f \quad (3.23)$$

$$I_L^f = I^f - Q \quad (3.24)$$

Здесь ρ^* и I_L^f - объемная плотность и энтальпия жидкого циклогексана.

Уравнения (3.15)-(3.24) совместно с формулами (3.7), (3.8), (3.10)-(3.14) и формулами для расчета энтальпий газообразных компонент образуют систему алгебраических уравнений, которая решалась методом Ньютона. Задавался начальный состав газовой смеси ($\alpha_0^f, \alpha_0^{O_2}, \alpha_0^{N_2}$) и величины P_0, T_0 . Система уравнений позволяет находить параметры $u, T, D, \rho^*, \rho^f, \rho^{O_2}, \rho^{N_2}, P^f, P^{O_2}, P^{N_2}, P_{sat}^f$ при различных значениях V/V_0 . Мольные доли компонент, давление, плотность и молярная масса газа равны:

$$\alpha^f = \frac{\rho^f}{\mu^f \left(\frac{\rho^f}{\mu^f} + \frac{\rho^{O_2}}{\mu^{O_2}} + \frac{\rho^{N_2}}{\mu^{N_2}} \right)},$$

$$\alpha^{O_2} = \frac{\rho^{O_2} \mu^f}{\rho^f \mu^{O_2}} \alpha^f,$$

$$\alpha^{N_2} = 1 - \alpha^f - \alpha^{O_2},$$

$$P = P^f + P^{O_2} + P^{N_2},$$

$$\rho = \rho^f + \rho^{O_2} + \rho^{N_2},$$

$$\mu = \alpha^f \mu^f + \alpha^{O_2} \mu^{O_2} + \alpha^{N_2} \mu^{N_2}.$$

Массовая доля δ паров циклогексана, которые перешли в жидкую фазу, равна:

$$\delta = \frac{\rho^*}{\rho^f + \rho^*}.$$

Массовая доля ε паров циклогексана, которые остаются в газовой фазе, равна: $\varepsilon = 1 - \delta$.

3.3 Результаты расчетов

Результаты расчета параметров ударной волны и ударной адиабаты в смеси паров циклогексана с кислородом и азотом по первому сценарию представлены на рис. 3.3. На рис. 3.3(а) показана ударная адиабата. Сравнение величин парциального давления паров горючего и давления его насыщенных паров показано на рис. 3.3(б,в), температура, скорость ударной волны и параметр переохлаждения показаны на рис. 3.3(г,д,е) соответственно. Расчеты проведены для параметров смеси, соответствующих ВКПВ [320] (точка А на рис. 3.1 совпадает с ВКПВ): $\alpha_0^f = 0,573$, $\alpha_0^{O_2} = 0,076$, $\alpha_0^{N_2} = 0,351$, $P_0 = 1,3$ МПа, $T_0 = 438,65$ К, $\rho_0 = 21,5$ кг/м³, $\mu_0 = 60,4$ кг/кмоль. Концентрация паров горючего перед фронтом ударной волны соответствует насыщенным парам горючего.

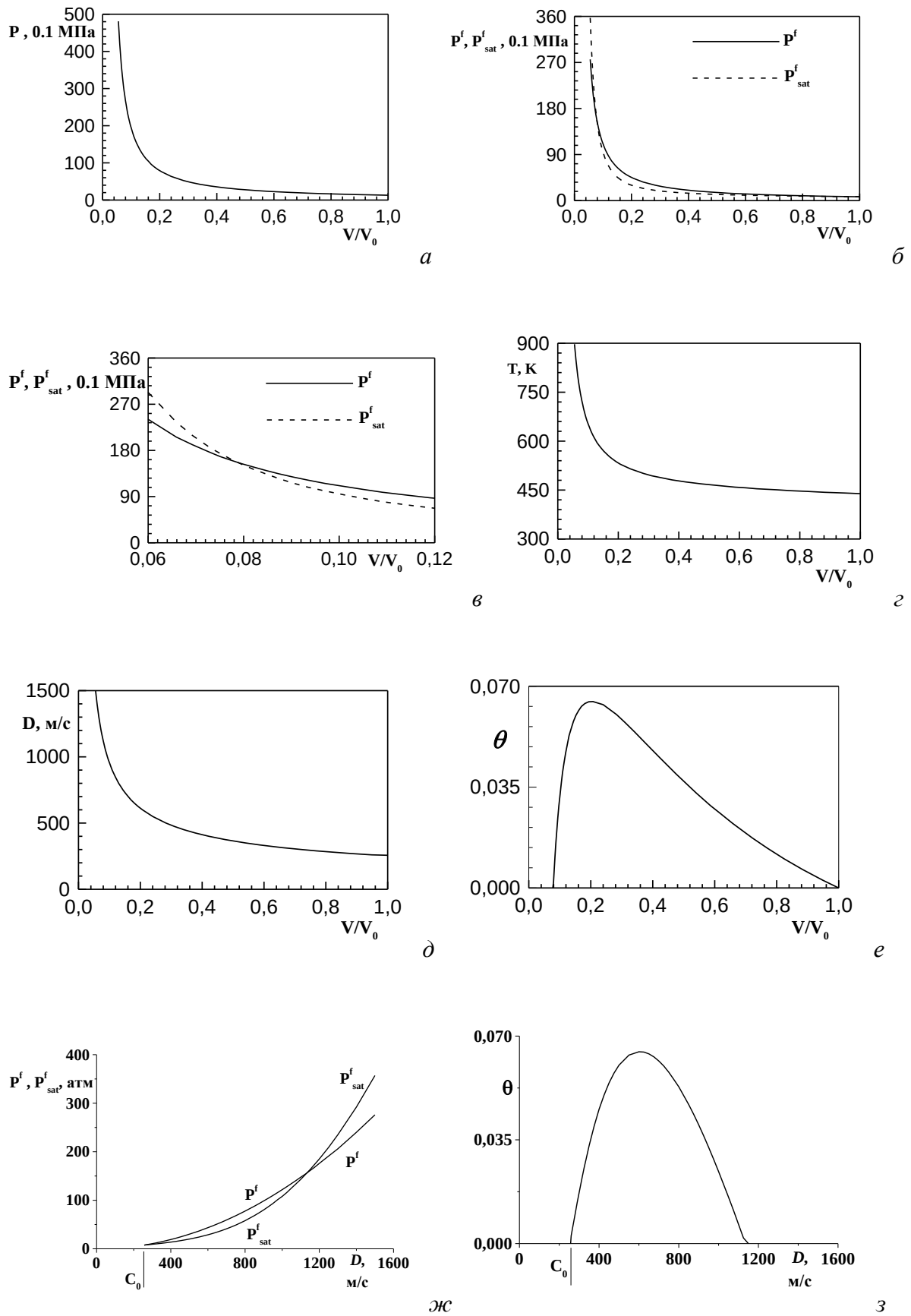


Рисунок 3.3. Параметры ударной волны, ударная адиабата и давление насыщенных паров циклогексана за фронтом ударной волны. Конденсация паров горючего не учитывалась. *a-e* —

зависимости от V/V_0 , ж-з – зависимости от D . Смесь: $0,076 \text{ O}_2 + 0,351 \text{ N}_2 + 0,573 \text{ C}_6\text{H}_{12}$. $P_0 = 1,3$ МПа, $T_0 = 439 \text{ K}$.

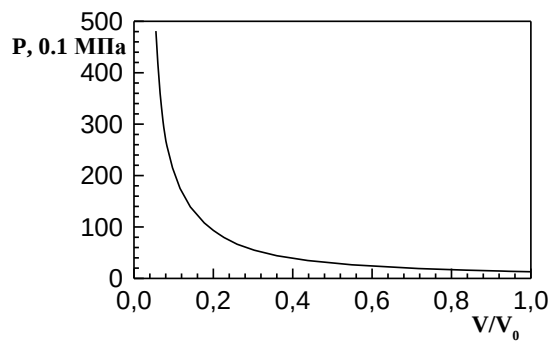
Как видно из рис. 3.3(б,в,ж) при некоторых скоростях ударной волны (а именно, при $D < 1137 \text{ м/с}$), парциальное давление циклогексана выше, чем давление его насыщенных паров. В результате, при таких скоростях волны конденсация паров становится возможной, $\theta > 0$. Таким образом, возможность конденсации паров горючего должна приниматься во внимание при моделировании ударно-волновых, взрывных и детонационных процессов в переобогащенной тяжелым углеводородным горючим газовой смеси.

Приведем для примера точные значения параметров потока за фронтом ударной волны, распространяющейся со скоростью $D = 550 \text{ м/с}$: $P/P_0 = 4,89$, $P = 6,36 \text{ МПа}$, $V/V_0 = \rho_0/\rho = 0,24$, $T = 515 \text{ K}$, $P_{sat}^f = 2,4 \text{ МПа}$, $P^f = 3,64 \text{ МПа}$, $\rho^f = 71,5 \text{ кг/м}^3$, $\rho^{O_2} = 3,61 \text{ кг/м}^3$, $\rho^{N_2} = 14,6 \text{ кг/м}^3$, $\theta = 0,064$, $u = 132 \text{ м/с}$. Видно, что при такой скорости ударной волны существуют условия для конденсации паров горючего. Результаты данного расчета будут использованы ниже для сравнения с аналогичным расчетом, выполненным с учетом конденсации паров горючего.

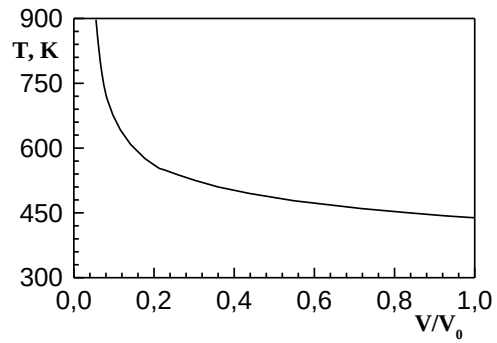
Расчет параметров ударной волны в зависимости от безразмерного удельного объема газа с учетом конденсации паров горючего проведен для той же начальной смеси, что и в представленном выше аналогичном расчете, проведенном без учета конденсации: $\alpha_0^f = 0,573$, $\alpha_0^{O_2} = 0,076$, $\alpha_0^{N_2} = 0,351$, $P_0 = 1,3 \text{ МПа}$, $T_0 = 438,65 \text{ K}$, $\rho_0 = 21,5 \text{ кг/м}^3$, $\mu_0 = 60,4 \text{ кг/кмоль}$. Результаты расчетов представлены на рис. 3.4. Отметим, что при отсутствии конденсации ($M = 1$ или $D > 1137 \text{ м/с}$) $\rho^* = 0$, состав газа не меняется, и относительные концентрации компонент равны $\alpha^{O_2}/\alpha_0^{O_2} = 1$, $\alpha^{N_2}/\alpha_0^{N_2} = 1$ и $\alpha^f/\alpha_0^f = 1$ соответственно. Как видно из рис. 3.4(ж,е), в принципе, до 42% массы паров горючего может сконденсироваться: $\varepsilon = 0.58$ (т.е. $\delta = 0.42$) при $V/V_0 = 0.2$, $D = 650 \text{ м/с}$. Мольная доля кислорода в газовой смеси при этом увеличивается весьма значительно: с 0,076 до 0,1 ($\alpha^{O_2}/\alpha_0^{O_2} = 1.3$, рис. 3.4(е)), а мольная доля горючего значительно уменьшается: с 0.573 до 0.441 ($\alpha^f/\alpha_0^f = 0.77$, рис. 3.4(з)). Увеличение концентрации кислорода и уменьшение концентрации паров горючего в газовой смеси вследствие конденсации сдвигает химический состав газа с правой границы области воспламенения влево, внутрь области воспламенения (рис. 3.1). Т.е. смесь в результате конденсации становится взрывоопасной.

Результаты расчета с учетом конденсации для волны, распространяющейся со скоростью $D = 550 \text{ м/с}$, таковы: $P/P_0 = 5,1$, $P = 6,6 \text{ МПа}$, $P_{sat}^f = P^f = 3,12 \text{ МПа}$, $u = 111 \text{ м/с}$, $T = 536 \text{ K}$, $\rho = 80,5 \text{ кг/м}^3$, $\rho^f = 58,8 \text{ кг/м}^3$, $\rho^{O_2} = 4,31 \text{ кг/м}^3$, $\rho^{N_2} = 17,4 \text{ кг/м}^3$, $\rho^* = 26,4 \text{ кг/м}^3$, $\mu = 55,3 \text{ кг/кмоль}$. К

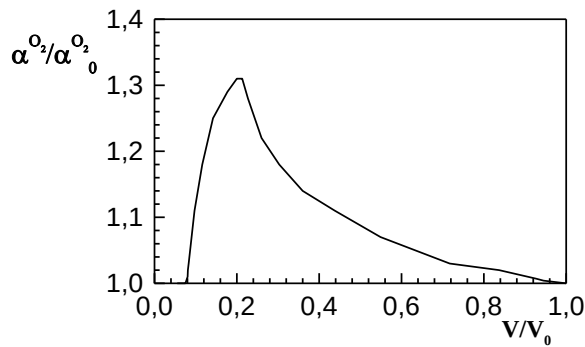
моменту окончания конденсации около 31 % паров горючего переходит в жидкую фазу. Сравнение полученных результатов с соответствующим расчетом без учета конденсации, представленным выше, показывает, что конденсация приводит к увеличению давления и температуры. Вследствие конденсации мольная доля окислителя в газе увеличивается на 20%: с $\alpha_0^{O_2} = 0,076$ до $\alpha^{O_2} = 0,092$, что сдвигает состав смеси далеко внутрь области воспламенения.



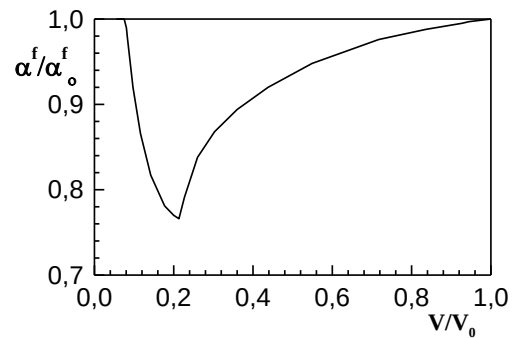
a



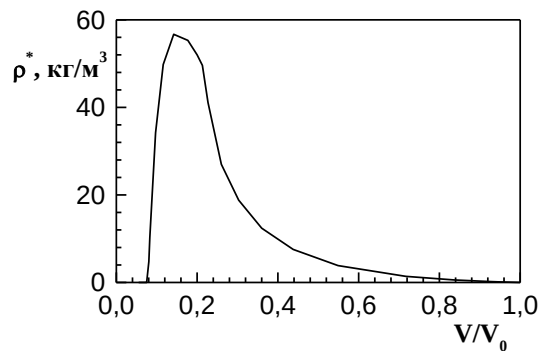
б



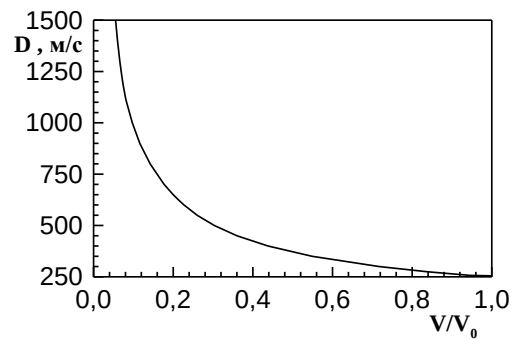
в



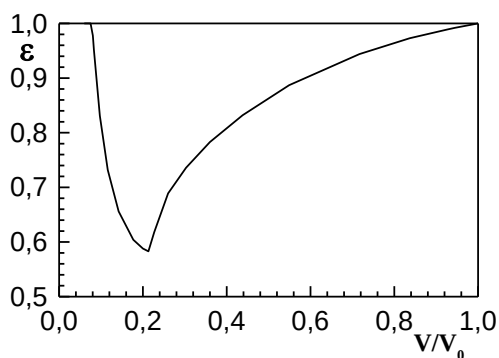
г



д



е



ЖС

Рисунок 3.4. Параметры ударной волны, ударная адиабата и давление насыщенных паров циклогексана за фронтом ударной волны. В расчетах учтена конденсация паров горючего. Смесь: $0,076 \text{ O}_2 + 0,351 \text{ N}_2 + 0,573 \text{ C}_6\text{H}_{12}$. $P_0 = 1,3 \text{ МПа}$, $T_0 = 439 \text{ К}$.

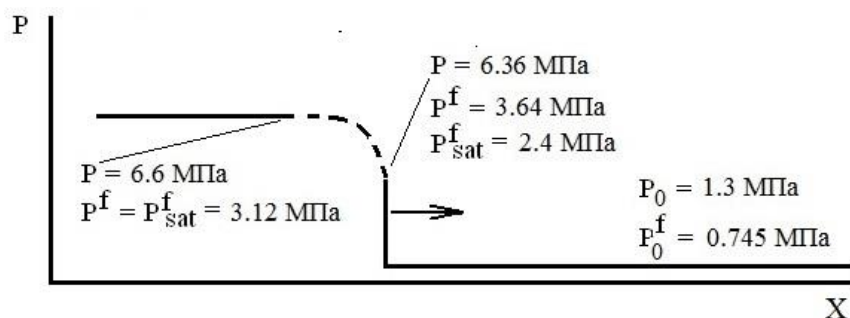


Рисунок 3.5. Качественный профиль давления в ударной волне при наличии конденсации. Штриховые линии соответствуют процессу конденсации. Точка, в которой конденсация полностью завершается, может находиться на бесконечности. Смесь: $0.076 \text{ O}_2 + 0.351 \text{ N}_2 + 0.573 \text{ C}_6\text{H}_{12}$. $D = 550 \text{ м/с}$.

Профиль давления в ударной волне при наличии конденсации показан на рис. 3.5. Как отмечено выше, кинетика конденсации в данной работе не рассматривалась. Таким образом, штриховая кривая показывает профиль давления между передним фронтом волны и моментом окончания периода индукции лишь качественно.

В принципе, вследствие конденсации паров горючего мольная доля окислителя может увеличиться даже в несколько раз. Например, расчет параметров волны для сильно переобогащенной горючим смеси с начальными параметрами $\alpha_0^f = 0,99$, $\alpha_0^{\text{O}_2} = 0,01$, $P_0 = 0,559 \text{ МПа}$, $T_0 = 423,15 \text{ К}$, $\rho_0 = 13,27 \text{ кг/м}^3$ и скоростью $D = 440 \text{ м/с}$ дает: $P/P_0 = 5,39$, $P = 3,01 \text{ МПа}$, $P_{\text{sat}}^f = P^f = 2,85 \text{ МПа}$, $u = 19,2 \text{ м/с}$, $T = 529 \text{ К}$, $\rho = 55,7 \text{ кг/м}^3$, $\rho^f = 54,5 \text{ кг/м}^3$, $\rho^{\text{O}_2} = 1,16 \text{ кг/м}^3$, $\rho^* = 248 \text{ кг/м}^3$, $\mu = 81,2 \text{ кг/кмоль}$. К моменту окончания конденсации около 82 % паров

горючего переходит в жидкость. В результате конденсации мольная доля окислителя увеличивается более чем в 5 раз, с $\alpha_0^{O_2} = 0,01$ до $\alpha^{O_2} = 0,053$.

3.4 Оценка характерного времени конденсации паров горючего

Для того, чтобы рассматриваемый конденсационный процесс за фронтом ударной волны реализовался, необходимо время. А именно, длительность ударной волны τ^* должна превосходить характерное время конденсации τ . Величина τ есть время, которое необходимо конденсационному процессу для того, чтобы значительная доля паров горючего, которая, в принципе, может сконденсироваться, сконденсировалась (например, чтобы в результате конденсации степень переохлаждения уменьшилась в несколько (скажем, в четыре) раза). Условие $\tau^* < \tau$ (или, что еще лучше, $\tau^* \ll \tau$) означает, что в ударной волне с длительностью большей, чем τ , которая распространяется по рассматриваемым выше смесям, конденсационные процессы будут достаточно быстрыми, чтобы учитывать их влияние на параметры волны, химический состав и взрывоопасность газовой фазы.

Для простоты, для оценки τ не будем рассматривать конденсацию на зародышах жидкой фазы, а рассмотрим конденсацию паров горючего только на поверхности твердых частиц пыли, взвешенных в газе (пыль, как правило, всегда присутствует в атмосфере промышленных и жилых зон), рис. 3.6. Естественно, конденсация на зародышах жидкой фазы уменьшит величину τ по сравнению с подобной оценкой.

Во время конденсации твердые пылевые частицы будут покрываться слоем жидкого горючего, становясь жидкими каплями с твердым ядром (рис. 3.7). Обозначим радиус и массу сферической твердой частицы как $\bar{r}$ и $\bar{m}$, а радиус и массу сферической капли с твердым ядром как r_Σ и m_Σ . Пусть, далее, m_{liquid} - масса слоя жидкости, покрывающего твердую частицу. Тогда

$$m_\Sigma = \bar{m} + m_{liquid},$$

$$\bar{m} = 4/3 \cdot \pi \rho_{particle} \bar{r}^3. \quad (3.25)$$

$$m_{liquid} = 4/3 \cdot \pi \rho_{liquid} (r_\Sigma^3 - \bar{r}^3).$$

Отсюда получаем формулу:

$$r_\Sigma = \left[\frac{m_{liquid}}{4/3 \cdot \pi \rho_{liquid}} + \bar{r}^3 \right]^{1/3} \quad (3.26)$$

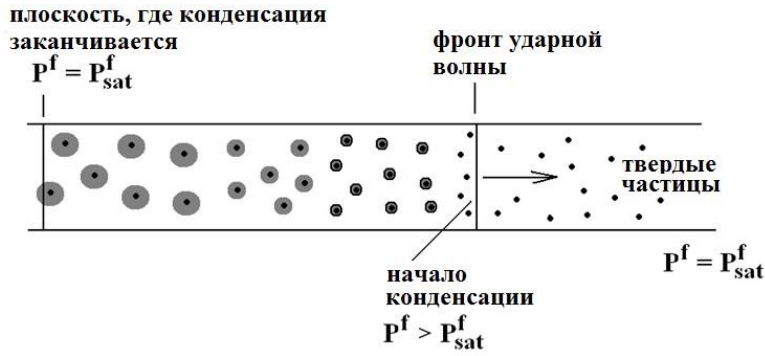


Рисунок 3.6. Схема одномерной стационарной ударной волны при наличии конденсации на поверхности твердых частиц.

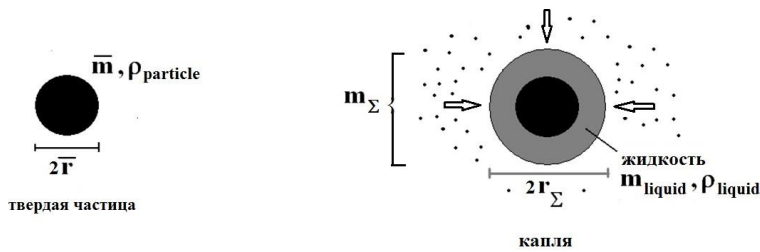


Рисунок 3.7. Схема конденсации на твердой частице.

Поток твердых частиц равен потоку капель на любом расстоянии от фронта УВ, включая расстояние, на котором газ достигает состояния насыщения и конденсация завершается:

$$\frac{\hat{\rho}_0 D}{\bar{m}} = \frac{\rho_{final}^* u_{final}}{m_{liquid_{final}}},$$

где $\hat{\rho}_0$ - объемная плотность твердых частиц перед фронтом волны. Из этого уравнения получаем:

$$m_{liquid_{final}} = \frac{\bar{m} \rho_{final}^* u_{final}}{\hat{\rho}_0 D}. \quad (3.27)$$

Индекс “final” соответствует параметрам в точке окончания конденсации. Параметры $\rho_{final}^*, u_{final}$ должны быть вычислены из системы уравнений (3.15)-(3.24) и соответствующих алгебраических формул, представленных выше.

Величина $\hat{\rho}_0$ может быть рассчитана из формулы:

$$\hat{\rho}_0 = \rho_{particle} \bar{K}, \quad (3.28)$$

где $\bar{K}$ - объемная доля частиц перед фронтом волны. Обычно для запыленной атмосферы промышленных и жилых районов $\bar{K} \ll 1$.

Скорость конденсации паров горючего связана с параметром переохлаждения. Соответствующие формулы приведены, например, в [199]. Скорость роста капли определяется разностью между скоростью осаждения паров горючего на поверхность капли и скорости испарения паров с нее. Приближенно это можно записать следующим образом:

$$\frac{dm_{liquid}}{dt} = 4\pi r_{\Sigma}^2 \cdot \rho^f \omega (1 - e^{-Q\theta/RT}), \quad (3.29)$$

где $\rho^f \omega$ - поток молекул пара, ω - тепловая скорость молекул:

$$\omega = \left(\frac{8RT}{\pi \mu_0} \right)^{1/2}. \quad (3.30)$$

В состоянии насыщения $\theta = 0$, конденсация и испарение уравнивают друг друга и скорость роста капли равна нулю. Из уравнений (3.26) и (3.29) получаем:

$$\frac{dm_{liquid}}{dt} = 4\pi \rho^f \omega \cdot (1 - e^{-Q\theta/RT}) \left[\frac{m_{liquid}}{4/3 \cdot \pi \rho_{liquid}} + r^3 \right]^{2/3}.$$

Это уравнение может быть проинтегрировано от начального момента времени (когда смесь находится непосредственно за ударным фронтом) $t=0, m_{liquid}=0$ до момента окончания конденсационного процесса ($t=\tau, m_{liquid} = m_{liquid_{final}}$):

$$\int_0^{m_{liquid_{final}}} \frac{dm_{liquid}}{[m_{liquid} + 4/3 \cdot \pi \rho_{liquid} r^3]^{2/3}} = \frac{4\pi}{[4/3 \cdot \pi \rho_{liquid}]^{2/3}} \int_0^{\tau} \rho^f \omega (1 - e^{-Q\theta/RT}) dt. \quad (3.31)$$

Обозначим индексом “*initial*” параметры потока непосредственно за ударным фронтом, до начала возможной конденсации. Эти параметры должны быть рассчитаны из системы уравнений (3.3)-(3.6) и соответствующих алгебраических формул, представленных выше.

Интеграл в правой части уравнения (3.31) не может быть точно рассчитан в рамках используемого нами подхода, поскольку детальную структуру ударной волны при наличии конденсации паров мы не рассматриваем. Для оценки величины τ сверху примем во внимание, что параметр переохлаждения уменьшается вниз по потоку вследствие конденсации, и, соответственно, значение функции $(1 - e^{-Q\theta/RT})$ при фиксированной температуре уменьшается при уменьшении θ . Также (см. ниже), учтем, что изменение T по мере конденсации составляет несколько процентов, а изменение ρ^f не превышает полутора раз (составляет десятки процентов). Также заметим, что существенное уменьшение θ (например, в 4 раза) по сравнению со своим максимальным значением непосредственно за фронтом волны означает, что значительная доля паров горючего, которые, в принципе, могли сконденсироваться, уже сконденсировались. Таким образом, для оценки сверху времени τ , которое необходимо, чтобы сконденсировать значительную часть потенциально готовых к конденсации паров, заменим функцию $(1 - e^{-Q\theta/RT})$ под интегралом на постоянную величину $(1 - e^{-Q\theta_{initial} \cdot 0.25 / RT_{initial}})$ и используем начальные значения ρ^f и ω :

$$\int_0^{\tau} \rho^f \omega (1 - e^{-Q\theta/RT}) dt \approx \rho_{initial}^f \omega_{initial} (1 - e^{-Q\theta_{initial} \cdot 0.25 / RT_{initial}}) \cdot \tau. \quad (3.32)$$

Отметим, что изменение T во время конденсационного процесса невелико (меньше, чем несколько процентов). Например, в рассмотренном выше примере с волной, распространяющейся со скоростью $D = 550$ м/с, это изменение меньше, чем 5% (с 515 К до 536 К). Изменение ρ^f в зоне конденсации находится в диапазоне десятков процентов. Например, для рассматриваемой волны это изменение равно 18% (с 71.5 кг/м³ до 58.8 кг/м³). Это означает, что точность оценки (3.31) по порядку величины не изменится, если будут использованы значения температуры и объемной плотности паров непосредственно за передним ударным фронтом волны.

Из (3.31) и (3.32) получаем:

$$\int_0^{m_{liquid\ final}} \frac{dm_{liquid}}{[m_{liquid} + 4/3 \cdot \pi \rho_{liquid} r^3]^{2/3}} = \frac{(4\pi)^{1/3} 3^{2/3}}{\rho_{liquid}^{2/3}} \rho_{initial}^f \omega_{initial} (1 - e^{-Q\theta_{initial} \cdot 0.25 / RT_{initial}}) \int_0^{\tau} dt.$$

После интегрирования и алгебраических преобразований получаем следующую формулу для оценки τ :

$$\tau = (3/4\pi)^{1/3} \rho_{liquid}^{2/3} \cdot \frac{[m_{liquid_final} + 4/3 \cdot \pi \rho_{liquid} \bar{r}^3]^{1/3} - [4/3 \cdot \pi \rho_{liquid} \bar{r}^3]^{1/3}}{\rho_{initial}^f \omega_{initial} (1 - e^{-Q\theta_{initial} \cdot 0.25/RT_{initial}})}.$$

Эту формулу можно существенно упростить, поскольку $m_{liquid_final} \gg 4/3 \cdot \pi \rho_{liquid} \bar{r}^3$ (см. ниже). В результате, получаем следующую формулу для оценки τ :

$$\tau = (3/4\pi)^{1/3} \rho_{liquid}^{2/3} \cdot \frac{m_{liquid_final}^{1/3}}{\rho_{initial}^f \omega_{initial} (1 - e^{-Q\theta_{initial} \cdot 0.25/RT_{initial}})}. \quad (3.33)$$

В качестве примера приведем оценку τ для ударной волны, распространяющейся со скоростью $D = 550$ м/с. Для этой волны $T_{initial} = 515$ К, $\theta_{initial} = 0.064$, $1 - e^{-Q\theta_{initial} \cdot 0.25/RT_{initial}} = 0.11$, $\omega_{initial} = 425$ м/с, $\rho_{initial}^f = 71.5$ кг/м³, $u_{final} = 111$ м/с, $\rho_{final}^* = 26.4$ кг/м³ (см. результаты, приведенные выше, и (3.30)); $Q = 29.8$ кДж/моль [210, 211]. В качестве твердых частиц рассмотрим песок: $\rho_{particle} = 2.4 \cdot 10^3$ кг/м³, $\rho_{liquid} = 0.78$ кг/м³ [210, 211]. Оценку τ сделаем для $\bar{K} = 10^{-6}$ и $\bar{K} = 10^{-9}$, $\bar{r} = 100$ мкм и $\bar{r} = 10$ мкм. Массовая доля конденсированной фазы для таких значений $\bar{K}$ столь незначительна, что наличие частиц не оказывает какого-то влияния на параметры потока за передним ударным фронтом (см. Главу 5 настоящей Диссертации). Значение $\bar{K} = 10^{-9}$ по порядку величины равно законодательно установленному значению предельно допустимой концентрации (ПДК) пыли в атмосфере [321]. Реальное значение $\bar{K}$ в запыленной атмосфере может на порядки превосходить соответствующее значение ПДК. Поэтому в наших расчетах помимо $\bar{K} = 10^{-9}$ будем использовать значение $\bar{K} = 10^{-6}$, чтобы перекрыть широкий диапазон изменения концентрации пыли в атмосфере (ветер, наличие песка на улицах увеличивает величину $\bar{K}$). При этом отметим, что увеличение $\bar{K}$ на 3 порядка увеличивает величину τ лишь на порядок (см. (3.27), (3.28), (3.33)). Массы твердых частиц с рассматриваемыми размерами (см. формулу (3.25)) равны: $\bar{m} = 10^{-8}$ кг и $\bar{m} = 10^{-11}$ кг соответственно. Для $\bar{K} = 10^{-6}$ из формулы (3.28) получаем: $\hat{\rho}_0 = 2.4 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Согласно (3.27)

$$\frac{m_{liquid_{final}}}{\bar{m}} = 2220 \quad \text{и} \quad m_{liquid_{fuel}} = 2.22 \cdot 10^{-5} \text{ кг} \quad \text{и} \quad m_{liquid_{fuel}} = 2.22 \cdot 10^{-8} \text{ кг} \quad \text{для} \quad \bar{r} = 100 \text{ мкм} \quad \text{и} \quad \bar{r} = 10 \text{ мкм}$$

соответственно. Легко рассчитать, что $m_{liquid_{final}}/[4/3 \cdot \pi \rho_{liquid} \bar{r}^3] = 6.8 \cdot 10^3$. Это означает, что $m_{liquid_{final}} \gg 4/3 \cdot \pi \rho_{liquid} \bar{r}^3$, что и было использовано выше при упрощении формулы для оценки τ . Наконец, для твердых частиц с $\bar{r} = 100 \text{ мкм}$ и $\bar{r} = 10 \text{ мкм}$ формула (3.33) дает: $\tau = 4.6 \cdot 10^{-1} \text{ мс}$ и $\tau = 4.6 \cdot 10^{-2} \text{ мс}$. Для $\bar{K} = 10^{-9}$ получим, соответственно, $\tau = 4.6 \text{ мс}$ и $\tau = 4.6 \cdot 10^{-1} \text{ мс}$. Если длительность ударной волны τ^* больше, чем τ , конденсационные процессы будут иметь достаточно времени, чтобы существенно изменить химический состав газа.

Отметим, что ударные волны с длительностью τ^* в десятки миллисекунд вполне возможны, и для таких волн рассчитанные значения τ существенно меньше, чем τ^* : $\tau \ll \tau^*$. Например, ударные волны, генерируемые детонацией сферического углеводородо-воздушного облака с диаметром в несколько метров, имеют положительную фазу сжатия длительностью в десятки миллисекунд на расстоянии десятков и сотен метров от центра облака [277, 311]. Например, как можно легко оценить по Главе 6 из [277], при взрыве углеводородо-воздушного облака с радиусом 5 метров длительность фазы сжатия в ударной волне на расстоянии 25, 50 и 100 метров от его центра равна 20 мс, 28 мс и 32 мс. Амплитуда ударной волны при этом составляет 60, 20 и 7 процентов от атмосферного давления соответственно. При детонации аналогичного облака диаметром 100 метров длительность фазы сжатия в ударной волне на расстоянии 50 и 100 метров от центра облака составляет 40 мс и 56 мс. Амплитуда ударной волны при этом составляет 60 и 35 процентов от атмосферного давления соответственно. Ударные волны с длительностью в десятки и сотни миллисекунд могут генерироваться и разрывом реакторов высокого давления, имеющих промышленные масштабы (метры, десятки метров).

Проведенную оценку характерного времени конденсации дополним оценкой характерного времени диффузии $\tau_{diffusion}$ молекул паров горючего в сфере радиуса $L/2$ (L – характерное расстояние между твердыми частицами). Согласно [124], оно равно:

$$\tau_{diffusion} \sim (L/2)^2 / \pi^2 d_{diff},$$

где d_{diff} – коэффициент диффузии. Среднее число молекул в единице объема равно:

$$N = \frac{\hat{\rho}_{initial}}{m} = \frac{\hat{\rho}_0 D}{u_{initial} \bar{m}} = \frac{\rho_{particle} \bar{K} D}{u_{initial} \frac{4}{3} \pi \rho_{particle} \bar{r}^3} = \frac{\bar{K} D}{u_{initial} \frac{4}{3} \pi \bar{r}^3}.$$

Тогда среднее расстояние между частицами можно оценить по формуле

$$L \sim \frac{1}{\sqrt[3]{N}} \text{ м.}$$

Для рассматриваемого примера $D = 550 \text{ м/с}$, $u_{initial} = 132 \text{ м/с}$, и, соответственно, $N \approx \frac{0.99 \bar{K}}{\bar{r}^3}$. Для $\bar{K} = 10^{-6}$ и $\bar{r} = 10 \text{ мкм}$ и $\bar{r} = 100 \text{ мкм}$ имеем $N \approx 9.9 \cdot 10^8 \text{ штук/м}^3$ и $N \approx 9.9 \cdot 10^5 \text{ штук/м}^3$, и, соответственно, $L \sim 10^{-3} \text{ м}$ и $L \sim 10^{-2} \text{ м}$. Для $\bar{K} = 10^{-9}$ и $\bar{r} = 10 \text{ мкм}$ и $\bar{r} = 100 \text{ мкм}$ имеем $N \approx 9.9 \cdot 10^5 \text{ штук/м}^3$ и $N \approx 9.9 \cdot 10^2 \text{ штук/м}^3$, и, соответственно, $L \sim 10^{-2} \text{ м}$ и $L \sim 10^{-1} \text{ м}$. При распространении ударной волны по облаку частиц поток за ее фронтом турбулизуется [322] (легко показать, что число Рейнольдса для рассматриваемых примеров существенно превышает критическое). Сделаем оценку $\tau_{diffusion}$ для турбулентной диффузии. Для этого оценим величину коэффициента турбулентной диффузии [124]:

$$d_{diff} \sim l v,$$

где l – характерный масштаб пульсаций, v – характерная скорость пульсаций, в качестве которых возьмем размер частиц и скорость газа относительно частиц сразу за фронтом ударной волны. Получим, что d_{diff} для $\bar{r} = 10 \text{ мкм}$ и $\bar{r} = 100 \text{ мкм}$ равно $83.6 \text{ см}^2/\text{с}$ и $836 \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно. Поэтому характерное время турбулентной диффузии для $\bar{r} = 10 \text{ мкм}$ и $\bar{r} = 100 \text{ мкм}$ при $\bar{K} = 10^{-6}$ равно $3.02 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ и $3.02 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Для $\bar{K} = 10^{-9}$ аналогичные значения равны $3.02 \cdot 10^{-1} \text{ с}$ и 3.02 с . Выше получено, что для $\bar{r} = 10 \text{ мкм}$ и $\bar{r} = 100 \text{ мкм}$ $\tau = 4.6 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ и $\tau = 4.6 \cdot 10^{-1} \text{ с}$ ($\bar{K} = 10^{-6}$) и $\tau = 4.6 \cdot 10^{-1} \text{ с}$ и $\tau = 4.6 \text{ с}$ ($\bar{K} = 10^{-9}$). Таким образом, видно, что $\tau_{diffusion}$ на порядок меньше, чем τ при $\bar{K} = 10^{-6}$ и меньше (хотя и одного порядка), чем τ при $\bar{K} = 10^{-9}$.

Приведенные выше оценки показывают, что скорость конденсации на поверхности пылевых частиц, присутствующих в атмосфере промышленных и городских районов, достаточно велика, чтобы существенно изменить химический состав газа и сдвинуть его в

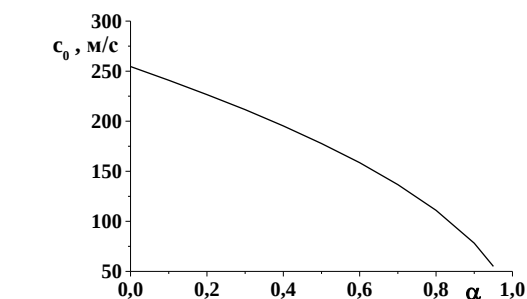
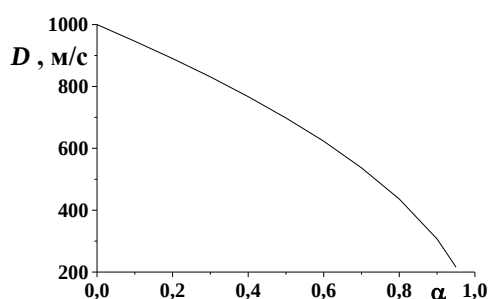
область воспламенения за характерное время стадии сжатия в ударной волне, генерируемой взрывом облака углеводородо-воздушной смеси с размером в несколько метров или разрывом сосуда высокого давления (химического реактора), имеющего промышленные масштабы. Отметим, что наличие жидких зародышей конденсации, не учитываемых в приведенных выше оценках, увеличивает скорость конденсации, и соответственно, уменьшает τ . Это еще больше подтверждает полученное выше неравенство $\tau < \tau^*$.

3.5 Конденсация паров горючего в ударной волне, распространяющейся по облаку химически инертных микрочастиц

В данной Главе Диссертации мы рассматривали конденсацию за фронтом ударной волны в газовых смесях. Сделаем небольшое замечание по поводу одного из возможных направлений дальнейших исследований в данной области. Представляется интересным рассмотреть распространение ударной волны в аналогичных газовых смесях со взвешенным в них облаком твердых химически инертных микрочастиц (рис. 3.6). Причем, в отличие от приведенной выше оценки характерного времени конденсации, массовая доля конденсированной фазы должна быть значительной, чтобы существенно повлиять на параметры УВ. Микрочастицы должны быть достаточно малы, чтобы находиться в тепловом и механическом равновесии с газом, т.е. температура и скорость частиц и газа в любой момент времени и в любой точке пространства одинаковы. Наличие микрочастиц (потери энергии газа на нагрев и ускорение микрочастиц) должно привести к тому, что при одном и том же числе Маха ударной волны температура за ее фронтом будет ниже, чем в случае чисто газовой смеси. И тем ниже, чем больше концентрация микрочастиц. Это приведет к сильному понижению давления насыщенных паров, поскольку оно экспоненциально зависит от температуры. Парциальное давление паров горючего при этом также уменьшится, но не так сильно по сравнению с уменьшением давления насыщенных паров. Таким образом, по нашему мнению, при наличии химически инертных микрочастиц следует ожидать существенного увеличения степени переохлаждения, конденсации большей массы паров горючего (и, соответственно, большего увеличения мольной доли окислителя в газовой фазе) и уменьшения характерного времени конденсации по сравнению с рассмотренным в данной Главе случаем чисто газовой смеси.

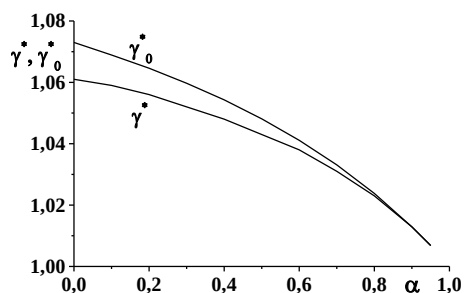
В качестве примера проведен расчет параметров одномерной стационарной ударной волны с постоянными за фронтом параметрами в смеси равномерно распределенных по пространству химически инертных микрочастиц песка (SiO_2) и переобогащенной парами циклогексана газовой смеси. Газовая смесь имеет состав: $0,076 \text{ O}_2 + 0,351 \text{ N}_2 + 0,573 \text{ C}_6\text{H}_{12}$, $P_0 = 1,3 \text{ МПа}$, $T_0 = 439 \text{ К}$. То есть давление, температура и состав газовой компоненты

двухфазной смеси такие же, как и у газовой смеси, рассмотренной выше. Алгоритм расчета параметров ударной волны в рассматриваемой двухфазной смеси без учета конденсации аналогичен алгоритму расчета параметров за передним ударным фронтом детонационной волны в газопылевой среде, приведенному в Главе 5 настоящей Диссертации и наших работах [44, 45, 51, 54]. На рис. 3.8 представлены результаты расчета параметров ударной волны при различной величине массовой доли α микрочастиц в смеси. Величина $\alpha = 0$ соответствует газовой смеси без микрочастиц. Расчет проводился при фиксированном числе Маха, равном 3,9275. Для газовой смеси без частиц это соответствует скорости ударной волны, равной $D = 550$ м/с, т.е. при $\alpha = 0$ рассматриваемая ударная волна имеет ту же скорость, что и в примере, рассмотренном выше. Показатель адиабаты γ^* рассматриваемой двухфазной смеси рассчитывался по формуле, приведенной в Главе 1 настоящей Диссертации.

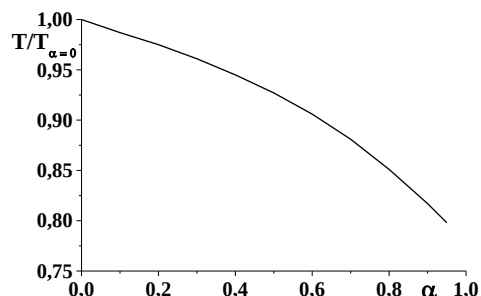


а

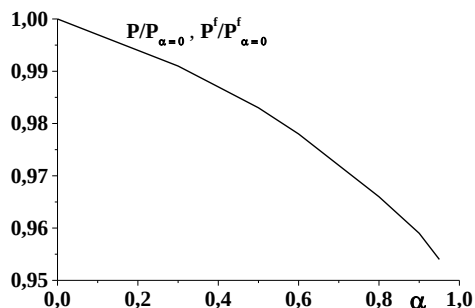
б



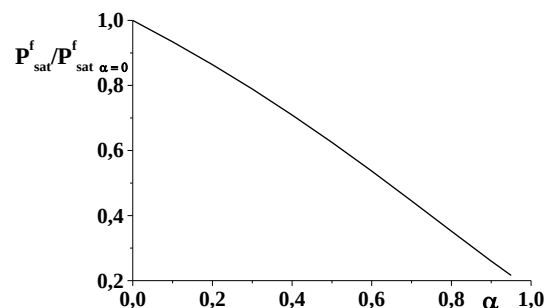
в



г



д



е

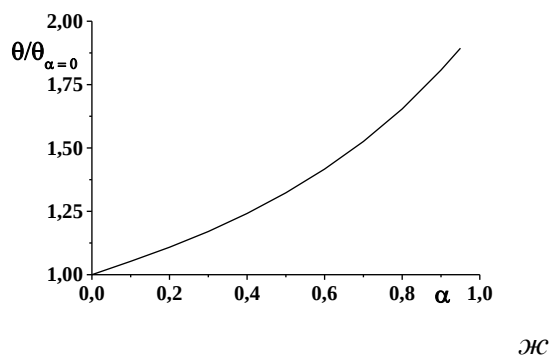


Рисунок 3.8. Параметры за фронтом ударной волны в смеси газа с химически инертными микрочастицами песка. Конденсация паров горючего не учитывалась. Число Маха ударной волны фиксировано и равно 3,9275. Состав газовой смеси: $0,076 \text{ O}_2 + 0,351 \text{ N}_2 + 0,573 \text{ C}_6\text{H}_{12}$. $P_0 = 1,3 \text{ МПа}$, $T_0 = 439 \text{ К}$.

Из рис. 3.8 видно, что в соответствии с приведенными в данном параграфе рассуждениями, увеличение массовой доли микрочастиц в смеси до величины $\alpha = 0.95$ ведет к увеличению показателя переохлаждения в 2 раза (рис. 3.8(жс)). Отметим, что малость скорости звука в двухфазной смеси по сравнению со скоростью звука в воздухе (330 м/с) связана с малой величиной показателя адиабаты и относительно большой молярной массой газа (рис. 3.8(б, в)).

3.6 Заключение

Показана принципиальная возможность конденсации паров горючего при сжатии и нагреве за фронтом ударной волны, распространяющейся по газовой смеси (на примере плоской волны, распространяющейся по переобогащенному тяжелым углеводородным горючим (циклогексаном) газу). Конденсация может существенно (до нескольких раз) увеличить содержание окислителя в газе. В результате смеси, начальная концентрация паров горючего в которых превышает Верхний Концентрационный Предел Воспламенения, могут, тем не менее, взрываться, если конденсация сдвинет химический состав смеси в область воспламенения.

Сделана оценка характерного времени конденсации. Показано, что оно существенно меньше, чем длительность фазы сжатия за передним ударным фронтом взрывной волны, возникающей при взрыве газового облака, имеющего размер порядка нескольких метров или разрывом реакторов высокого давления, имеющих промышленные масштабы. Таким образом, в такой волне конденсационный процесс будет иметь достаточно времени для того, чтобы существенно изменить химический состав газа, сделав его взрывоопасным.

Показано, что наличие химически инертных микрочастиц в рассматриваемых газовых смесях увеличивает степень переохлаждения и массу перешедших в жидкость паров горючего и уменьшает характерное время конденсации по сравнению с газовой смесью без микрочастиц.

Возможность конденсации паров горючего должна быть принята во внимание при обеспечении взрывобезопасности промышленных зданий и сооружений, внутри которых могут находиться соответствующие газовые смеси. Например, конденсация паров должна учитываться при проектировании спринклерных систем, вентиляции, расчете механической прочности сооружений и обеспечении аварийного сброса давления при взрыве. Причиной образования рассматриваемых газовых смесей могут быть утечки или разливы соответствующих жидких углеводородов.

Основные результаты, представленные в данной Главе, изложены в наших работах [43, 82, 93, 100].

ГЛАВА 4. КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОВ ГОРЮЧЕГО ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ ИНИЦИИРОВАНИИ ПУЗЫРЬКОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ ПУЗЫРЬКОВЫХ СИСТЕМ

4.1 Введение

Широкое распространение в химической индустрии получило жидкофазное окисление углеводородов, проводимое при всплытии в нем кислородсодержащих пузырьков при повышенных давлениях и температурах (например, жидкофазное окисление циклогексана (C_6H_{12}) [323]).

Традиционно считается, что для предотвращения взрыва пузырьковой среды необходимо, чтобы химический состав газовой фазы находился вне Концентрационных Пределов Воспламенения (КПВ). Например, в случае жидкофазного окисления циклогексана полагалось, что концентрация горючего в пузырьках должна превосходить Верхний Концентрационный Предел Воспламенения (ВКПВ) [317]. Тем не менее, выполнение указанного условия может оказаться недостаточным для обеспечения взрывобезопасности. Так, в присутствии катализаторов газовые смеси могут оставаться взрывоопасными даже тогда, когда их состав находился вне КПВ [313, 324]. Известно также, что область, находящаяся между КПВ, может быть расширена и в присутствии капель горючего или тумана [277]. В настоящей Главе будет теоретически исследована принципиальная возможность ударно-волнового инициирования одиночных пузырьков, концентрация паров горючего в которых находится вне области воспламенения (превышает ВКПВ или меньше нижнего концентрационного предела воспламенения (НКПВ)). Будем полагать, что перед нагружением пузырька ударной волной парциальное давление паров горючего в нем равно соответствующему давлению насыщенных паров (поскольку время насыщения пузырька парами горючего пренебрежимо мало по сравнению со временем его движения внутри химического реактора [25]).

Как отмечалось в предыдущей Главе, циклогексан является примером тяжелого углеводородного горючего с высоким давлением насыщенных паров. Таким образом, химический состав и физические свойства насыщенной парами циклогексана газовой смеси в кислородсодержащем пузырьке сильно зависят от температуры (и давления). Концентрация паров горючего растет, если начальная температура смеси растет (начальное давление падает). В результате, если начальная температура системы достаточно высока, концентрация паров горючего в пузырьке превышает ВКПВ (точка А на рис. 4.1(a)). Будем называть такую газовую смесь переобогащенной тяжелым углеводородным горючим. Как отмечено выше, согласно традиционным представлениям следует ожидать, что переобогащенный парами циклогексана

пузырек взрывобезопасен. Однако такая традиционная точка зрения должна быть пересмотрена (см. ниже).

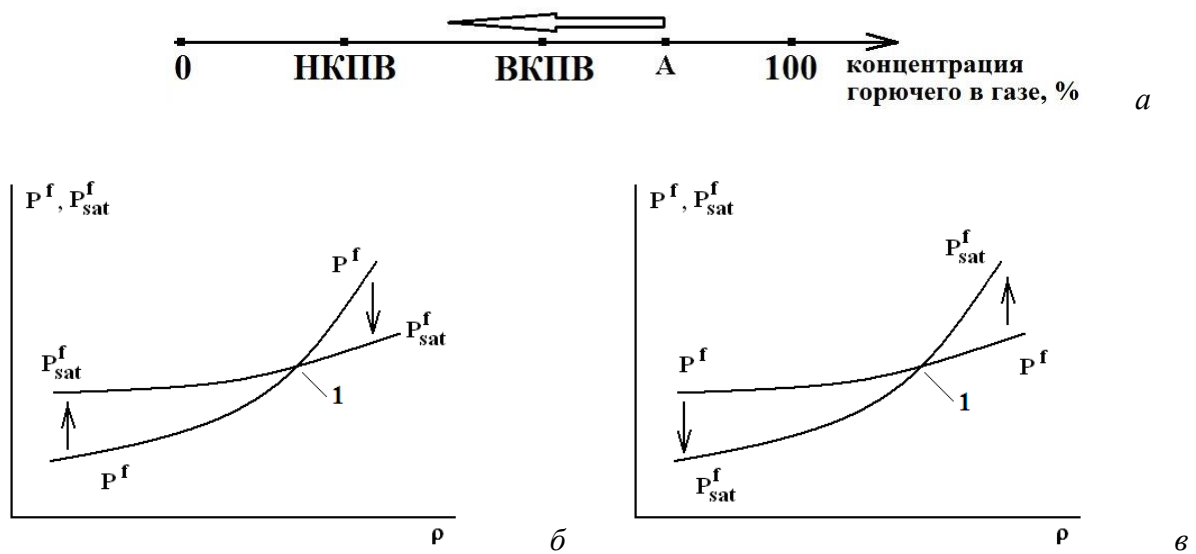


Рисунок 4.1.

- (а) изменение состава газа вследствие межфазного массообмена (конденсации паров горючего и испарения жидкого горючего).
- (б), (в) межфазный массообмен в газовой смеси при адиабатическом изменении объема. 1 – начальное состояние газа (пары жидкости являются насыщенными).
- ↑ – испарение, ↓ – конденсация.
- (б): концентрация паров тяжелого углеводородного горючего (например, циклогексана) в состоянии 1 достаточно велика (γ близка к 1).
- (в): показатель адиабаты газа в состоянии 1 достаточно далек от единицы (примеры жидкостей: легкое углеводородное горючее, тяжелое углеводородное горючее с низким давлением насыщенных паров, вода).

Отметим, что если концентрация паров тяжелого углеводородного горючего в газовой смеси достаточно велика, то показатель адиабаты смеси γ близок к единице ($\gamma \approx 1$). Например, химический состав газовой смеси, состоящей из кислорода и насыщенных паров циклогексана при температуре 351 К и давлении 0.1 МПа имеет вид: $0.933 \text{ C}_6\text{H}_{12} + 0.067 \text{ O}_2$, а ее показатель адиабаты равен 1.06.

Рассмотрим качественно адиабатическое сжатие газовой смеси в пузырьке. Пусть при этом смесь изначально переобогащена тяжелым углеводородным горючим и, соответственно, имеет близкий к единице показатель адиабаты ($\gamma \approx 1$). Известно, что при адиабатическом сжатии справедливы следующие формулы: $T = T_0(\rho/\rho_0)^{(\gamma-1)}$, $P = P_0(\rho/\rho_0)^\gamma$, $\rho = \rho_0(R/R_0)^3$. Здесь и далее T , P , ρ – температура, давление и плотность газа, R – радиус пузырька, индекс “0” соответствует

начальному состоянию. Как видно из приведенных формул, вследствие адиабатического сжатия газовой смеси с $\gamma = 1$, температура газа постоянна, а давление газовой смеси (и парциальное давление паров горючего) растет. Поскольку давление насыщенных паров зависит от температуры (а она при γ , равном 1, постоянна), следует ожидать, что парциальное давление горючего станет выше давления насыщенных паров. А это приведет к конденсации паров горючего. Данные рассуждения иллюстрирует рис. 4.1(б), где показаны процессы межфазного массообмена при адиабатических процессах изменения объема переобогащенной парами тяжелого углеводородного горючего газовой смеси с показателем адиабаты, близким к 1.

Если сжатие пузырька ведет к конденсации паров горючего, мольная доля горючего в пузырьке уменьшается, и химический состав газа может сместиться в область между КПВ (рис. 4.1(а)). Температура газа в пузырьке также увеличивается вследствие его сжатия (показатель адиабаты близок, но, все-таки, больше единицы) и выделения теплоты конденсации. Увеличение температуры и сдвиг химического состава газа в область между КПВ может приводить к воспламенению пузырька. Таким образом, изначально переобогащенная тяжелым углеводородным горючим газовая смесь может, тем не менее, взрываться.

Описанная выше принципиальная возможность взрыва переобогащенного горючим газового пузырька, вызванная его адиабатическим сжатием (и соответствующим нагревом), нетривиальна. Поскольку для большинства газовых смесей конденсация паров происходит лишь при понижении температуры, в том числе при охлаждении, связанном с адиабатическим расширением (как в камере Вильсона). Это связано с тем, что для большинства газовых смесей величина $\gamma - 1$ недостаточно мала. Данную ситуацию иллюстрирует рис. 4.1(в).

Принципиальная возможность конденсации паров горючего при адиабатическом сжатии газового пузырька и, соответственно, принципиальная возможность ударно-волнового инициирования переобогащенного горючим пузырька, впервые отмечена в нашей работе [24]. В данной Главе будет подробно рассмотрен вопрос о влиянии конденсации паров горючего на процесс ударно-волновой динамики и воспламенения пузырька, на параметры и состав газа в пузырьке до и после инициирования. Будет также сделана оценка скорости конденсации.

Отметим, что концентрационные пределы воспламенения зависят от давления и температуры (см., например, [277]). Область воспламенения расширяется при росте температуры. Увеличение давления слабо влияет на НКПВ, но приводит к росту ВКПВ. Такая зависимость КПВ от давления и температуры повышает вероятность взрыва бедных горючим и переобогащенных горючим пузырьков при ударно-волновом нагружении. Учет зависимости КПВ от давления и температуры находится за рамками настоящей работы.

Модели динамики и взрыва одиночного пузырька, инициированного ударной волной, учитывающие сжимаемость и вязкость жидкости, акустическое излучение пузырька,

механическое перемешивание фаз с образованием и последующим испарением микрокапель, период индукции и тепловыделение химической реакции, а также сдвиг химического равновесия, предложены в наших работах [6, 9, 20, 21, 26] и представлены в Главе 2. Модели [20, 21, 26] позволяют учесть и возможное образование частичек конденсированного углерода (сажи) в продуктах реакции, Параметры моделей оптимизированы с учетом экспериментальных данных. Использовались модели химического равновесия газе H_3^+ , химического равновесия в газожидкостной смеси при наличии межфазного массообмена и химического равновесия в смеси газа с микрочастицами сажи, предложенные в Главе 1 настоящей Диссертации. Это позволило учесть сильное изменение молярной массы газа, показателя адиабаты смеси и теплового эффекта химической реакции вследствие изменения давления и температуры в пузырьке, химических превращений и межфазных процессов переноса.

В настоящей Главе модель динамики и взрыва кислородсодержащего пузырька в жидком циклогексане, предложенная в наших статьях [20, 21, 26] и представленная выше в Главе 2, будет модифицирована с целью учета возможной конденсации паров горючего, вызванной адиабатическим сжатием и нагревом пузырька. В рамках модифицированной модели, изложенной ниже, до момента воспламенения на каждом шаге интегрирования системы обыкновенных дифференциальных уравнений рассчитывается парциальное давление паров горючего P^f и давление его насыщенных паров P_{sat}^f . Если $P^f > P_{sat}^f$, считается, что происходит конденсация. В качестве первого приближения предполагается, что она происходит мгновенно. Масса перешедших в жидкость паров горючего вычисляется таким образом, чтобы в результате конденсации выполнялось условие $P^f = P_{sat}^f$. При этом выражения для термодинамических параметров смеси и законы сохранения массы и энергии записываются с учетом межфазного тепло- и массообмена. Полагается, что в конце периода индукции пузырек воспламеняется. В этот момент все сконденсированное ранее горючее испаряется, происходит химическая реакция, и газовая смесь переходит в состояние химического равновесия. В дальнейшем происходит сдвиг химического равновесия по мере осцилляций пузырька. Скачок параметров смеси в момент окончания периода индукции рассчитывается из соответствующей алгебраической системы уравнений (законов сохранения, химического равновесия и уравнения состояния), записанных с учетом межфазных взаимодействий.

Начальные давления и температуры, при которых происходит воспламенение кислородсодержащего пузырька в жидком циклогексане при различных амплитудах ударной волны (взрывные пределы пузырька) были рассчитаны в [29]. Возможность конденсации паров горючего не учитывалась. В настоящей работе взрывные пределы пузырька рассчитаны с учетом конденсации. Результаты расчета могут быть полезны при анализе взрывобезопасности соответствующих пузырьков смесей.

Если парциальное давление паров горючего в рассматриваемых пузырьках становится меньше давления насыщенных паров, происходит испарения жидкости. Этот обратный по отношению к конденсации процесс может иметь место на стадии расширения пузырька, если его воспламенения на стадии сжатия не произошло. Рассмотрение такого процесса находится за рамками настоящей работы.

В пересыщенном паре, в котором изначально отсутствуют зародыши жидкой фазы, происходят флуктуации (см., например, [199]). В результате молекулы пара слипаются, образуя молекулярные комплексы – зародыши жидкой фазы. Сверхкритические зародыши (с размером больше критического) устойчивы и обнаруживают тенденцию к дальнейшему росту и превращению в капельки жидкости. Кроме того, внутри газового пузырька возможно появление и дополнительных центров конденсации. Например, схлопывание пузырька при его ударно-волновом нагружении сопровождается образованием кумулятивной струйки жидкости, пробивающей пузырек насквозь (см., например, [246, 265]), когда его радиус уменьшается в несколько раз. Данная струйка частично диспергируется с образованием жидких “осколков”, например микрокапель, срывающихся с ее носика. Распыление микрокапель внутри пузырька способно существенно интенсифицировать конденсацию.

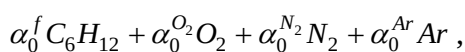
Известно, что пузырек в ударной волне осциллирует. Для пузырьков, имеющих размер несколько миллиметров и нагружаемых ударной волной с амплитудой в десятки атмосфер, характерное время схлопывания равно нескольким десяткам микросекунд [9, 20, 21, 237, 265]. Возникает следующий вопрос. Является ли рассматриваемый процесс конденсации паров настолько быстрым, чтобы существенно изменить состав газовой фазы в пузырьке в течение того периода времени, когда конденсация паров термодинамически возможна (т.е. за время порядка времени схлопывания пузырька). Если нет, конденсации не произойдет, несмотря на потенциальную возможность. Чтобы ответить на данный вопрос, была сделана оценка сверху характерного времени конденсации t_m . Для простоты была рассмотрена конденсация паров горючего лишь на поверхности микрокапель, возникающих при диспергировании кумулятивной струйки внутри пузырька. Показано, что t_m меньше характерного времени схлопывания пузырька. Таким образом, конденсация паров может существенно изменить состав газовой фазы в пузырьке за то время, пока пары горючего являются “переохлажденными”. Естественно, оценка t_m с учетом конденсации как на поверхности распыленных микрокапель, так и на поверхности пузырька и формирующихся внутри пузырька зародышей сверхкритического размера, является более точной и приведет к уменьшению t_m по сравнению с соответствующим значением, полученным в рамках данной работы. Но проведение такой более точной (но и более громоздкой) оценки в рамках данной работы особого смысла не имеет,

поскольку учет конденсации только на поверхности распыленных микрокапель уже дает достаточно малое значение времени t_m .

Ниже будут использованы следующие основные обозначения: ρ – плотность, P – давление, T – температура, C – скорость звука, P_{shock} – давление ударной волны, P_{is} – порог воспламенения пузырька, P_{sat}^f – давление насыщенных паров горючего, T_{sat} – температура пара, насыщенного при данной плотности, θ – параметр переохлаждения, σ – поверхностное натяжение, ν – кинематическая вязкость, B и n – константы уравнения состояния жидкости Тэта, R – радиус пузырька, z и y – безразмерный радиус пузырька и скорость его изменения, $\mathcal{R}$ – универсальная газовая постоянная, t – время, t_c – характерное время схлопывания пузырька, α и β – мольная и массовая доля газообразных компонент, γ – показатель адиабаты, U – внутренняя энергия, Q – теплота испарения, w – массовая доля конденсированного углерода в смеси, M – масса газа в пузырьке, M^f – масса паров горючего в пузырьке, M_L – масса паров горючего в пузырьке, перешедшая в жидкость, M_m – суммарная масса микрокапель в пузырьке, M_t – суммарная масса паров горючего в пузырьке, сконденсированных на поверхности микрокапель, N_m – суммарное число микрокапель в пузырьке, r_m – радиус микрокапли, S_m – суммарная поверхность микрокапель в пузырьке, m_m – масса микрокапли, ω – тепловая скорость молекул газа, τ – период индукции при постоянных параметрах газа, Σ – энергия активации, A и K_+ – константы скоростей диссоциации и рекомбинации обобщенных продуктов реакции, E – средняя энергия диссоциации обобщенных продуктов реакции, Θ – эффективная температура возбуждения колебательных степеней свободы молекул, μ – молярная масса, μ_a , μ_{min} и μ_{max} – молярные массы газа в атомарном, предельно диссоциированном и предельно рекомбинированном состояниях, t^* и τ – периоды индукции химической реакции в газовой смеси с изменяющимися во времени и постоянными во времени параметрами. Индексы: 0 – начальное состояние, f – пары горючего, L – жидкость, GR – конденсированный углерод, ρ , μ и T – производные по плотности, молярной массе и температуре, m – микрокапля, N_2 , O_2 и Ar – азот, кислород и аргон.

4.2 Модель динамики и взрыва пузырька с учетом конденсации паров горючего

Пусть газ в пузырьке имеет следующий начальный состав:



где α_0^i – мольные доли компонент ($\sum_i \alpha_0^i = 1$), причем пары горючего являются насыщенными [25]. Начальная молярная масса газа равна

$$\mu_0 = \alpha_0^f \mu^f + \alpha_0^{O_2} \mu^{O_2} + \alpha_0^{N_2} \mu^{N_2} + \alpha_0^{Ar} \mu^{Ar}, \text{ где } \mu^{O_2},$$

μ^{N_2} , μ^{Ar} и μ^f – молярные массы кислорода, азота, аргона и циклогексана.

Полагаем, что пузырек во время нагружения ударной волной и в процессе последующих пульсаций сохраняет сферическую форму. Динамика пузырька описывалась общепринятым уравнением Релея с добавками, принимающими во внимание потери энергии, вызванные вязким трением и акустическим излучением пузырька [9, 237]:

$$z \frac{dy}{dt} + \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{z} \cdot y^2 = \left(\frac{1}{P_0} \cdot \left(P - \frac{2\sigma_L}{R} \right) - \frac{4}{z} \cdot \frac{\rho_L v_L}{P_0} \cdot y - \right. \\ \left. - 3 \frac{\rho_0}{z^3 P_0} \cdot \frac{R_0}{C_L} \left(1 + \frac{P - P_{Shock}}{B - P_{Shock}} \right)^{-\frac{1}{n}} \frac{dP}{d\rho} \cdot y - \frac{P_{Shock}}{P_0} \right) \frac{P_0}{\rho_L R_0^2}, \quad (4.1)$$

$$\frac{dz}{dt} = y, \quad (4.2)$$

$$z = \frac{R}{R_0}. \quad (4.3)$$

Давление P_{Shock} ударной волны полагалось постоянным.. Константы B и n – параметры хорошо известного уравнения состояния жидкости Тэта; $B = \rho_L C_L^2 / n$. Момент времени $t = 0$ соответствует началу сжатия пузырька.

Газ является идеальным:

$$\frac{P}{\rho} = \frac{\Re T}{\mu}. \quad (4.4)$$

Использовались стандартные предположения о том, что все химические реакции протекают в газе, а во время периода индукции изменение молярной массы газа, вызванное химическими превращениями, а также тепловой эффект химической реакции, равны нулю. Тем не менее, молярная масса газа во время периода индукции изменяется при наличии конденсации паров горючего:

$$\mu = \mu_0 (1 - M_L / M_0) / (1 - M_L \mu_0 / M_0 \mu^f), \quad (4.5)$$

где M_0 – начальная масса газа в пузырьке, а M_L – масса паров горючего в пузырьке, перешедшая в жидкую фазу. Если $M_L = 0$ (конденсации нет), то $\mu = \mu_0$.

Удельная внутренняя энергия газа до момента окончания периода индукции может быть рассчитана по формуле:

$$U = \beta^f U^f + \beta^{O_2} U^{O_2} + \beta^{N_2} U^{N_2} + \beta^{Ar} U^{Ar}. \quad (4.6)$$

Значения U^{O_2} , U^{N_2} и U^{Ar} могут быть рассчитаны по [198, 215-217]. Значение U^f можно найти в справочниках [318, 319, 325]. Массовые доли компонент рассчитывались по формулам:

$$\beta^f = \frac{\mu^f / \mu_0 \cdot \alpha_0^f - M_L / M_0}{1 - M_L / M_0}, \quad \beta^{O_2} = \frac{\mu^{O_2} / \mu_0 \cdot \alpha_0^{O_2}}{1 - M_L / M_0},$$

$$\beta^{N_2} = \frac{\mu^{N_2} \alpha_0^{N_2}}{\mu^{O_2} \alpha_0^{O_2}} \beta^{O_2}, \quad \beta^{Ar} = \frac{\mu^{Ar} \alpha_0^{Ar}}{\mu^{O_2} \alpha_0^{O_2}} \beta^{O_2}.$$

Полагалось, что процесс сжатия пузырька является адиабатическим (межфазные процессы тепло- и массообмена на поверхности пузырька отсутствуют). Адиабатический процесс описывался по формулам, предложенным в [7] (см. Главу 1 настоящей Диссертации):

$$\frac{dT}{d\rho} = \frac{\Re T}{\rho \mu U_T}, \quad (4.7)$$

$$\gamma = 1 + \frac{\rho}{T} \cdot \frac{dT}{d\rho}. \quad (4.8)$$

Производная U_T – алгебраическая функция, зависящая от T . Она может быть вычислена из (4.6) с использованием соответствующих алгебраических формул для расчета $U^f, U^{O_2}, U^{N_2}, U^{Ar}$.

Плотность газа внутри пузырька может быть рассчитана по формуле:

$$\rho = \frac{M_0 - M_L}{\frac{4}{3} \pi R^3}. \quad (4.9)$$

Начальная масса газа в пузырьке равна $M_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3 \rho_0$. Начальные условия для пузырька и газа равны: $R = R_0, z = 1, y = 0, T = T_0, P = P_0, \rho = \rho_0, \mu = \mu_0, M_L = 0$.

Если конденсации нет ($M_L = 0$), дифференциальные уравнения (4.1), (4.2), (4.7) совместно с (4.3), (4.4), (4.9) и формулами для расчета внутренней энергии и ее производной по температуре представляют собой замкнутую систему уравнений, описывающую параметры газа и пузырька (R, z, y, P, T, ρ) до взрыва. Отметим, что в этом случае $\mu = \mu_0, \beta^f = \beta_0^f, \beta^{O_2} = \beta_0^{O_2}, \beta^{N_2} = \beta_0^{N_2}, \beta^{Ar} = \beta_0^{Ar}$. В настоящей работе система обыкновенных дифференциальных уравнений интегрировалась методом Рунге-Кутты четвертого порядка.

При наличии конденсации независимыми переменными системы уравнений являются $R, z, y, P, T, \rho, \mu, M_L$. Каждый шаг интегрирования системы уравнений разбивается на два последовательных промежуточных шага (“расщепление” по физическим процессам). Первый шаг – сжатие пузырька без межфазных процессов переноса. После этого происходит мгновенная конденсация при постоянных параметрах пузырька (R, z, y) . В результате мгновенной конденсации происходит скачкообразное изменение термодинамических параметров, химического состава и плотности газа. Схема алгоритма представлена на рис. 4.2.

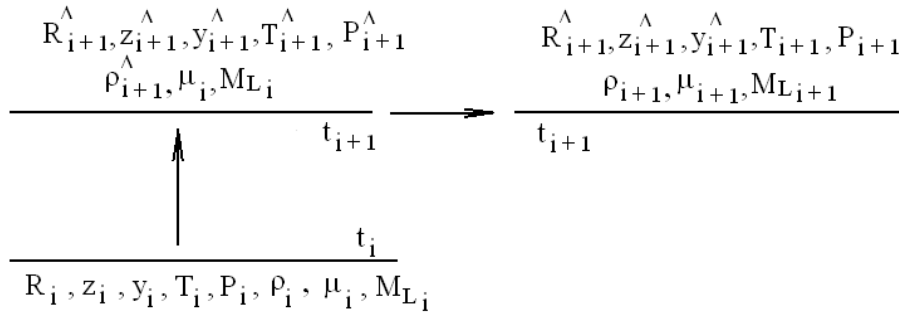


Рисунок 4.2. Схема расчета динамики пузырька во время периода индукции при наличии конденсации; $\mu_{i+1}^{\wedge} = \mu_i, M_{L_{i+1}}^{\wedge} = M_{L_i}, U_{L_{i+1}}^{f\wedge} = U_{L_i}^f, R_{i+1} = R_{i+1}^{\wedge}, z_{i+1} = z_{i+1}^{\wedge}, y_{i+1} = y_{i+1}^{\wedge}$.

Переменные системы уравнений при $t = t_i$ обозначим индексом “ i ”:

$$t = t_i, R = R_i, z = z_i, y = y_i, P = P_i, T = T_i, \rho = \rho_i, \mu = \mu_i, M_L = M_{L_i}.$$

Соответствующие параметры в момент времени $t_{i+1} = t_i + \Delta t_i$ обозначим индексом “ $i+1$ ”.

Параметры пузырька и газа в момент времени после первого промежуточного шага

интегрирования обозначим дополнительным индексом “^”. Введем также следующие обозначения:

$$U_i = U(T_i), U_{i+1}^{\wedge} = U(T_{i+1}^{\wedge}), U_{i+1} = U(T_{i+1}), U_{L_i}^f = U_L^f(T_i), U_{L_{i+1}}^f = U_L^f(T_{i+1}).$$

Поскольку в течении первого шага интегрирования межфазные процессы переноса отсутствуют, справедливы следующие уравнения:

$$M_{L_{i+1}}^{\wedge} = M_{L_i}, U_{L_{i+1}}^{f\wedge} = U_{L_i}^f.$$

Параметры $R_{i+1}^{\wedge}, z_{i+1}^{\wedge}, y_{i+1}^{\wedge}, P_{i+1}^{\wedge}, T_{i+1}^{\wedge}, \rho_{i+1}^{\wedge}$ рассчитываются путем интегрирования дифференциальных уравнений (4.1), (4.2), (4.7) совместно с (4.3), (4.4), (4.9) и формулами для расчета внутренней энергии и ее производной по температуре. Отметим, что

$$\mu_{i+1}^{\wedge} = \mu_i, (\beta^f)_{i+1}^{\wedge} = (\beta^f)_i, (\beta^{O_2})_{i+1}^{\wedge} = (\beta^{O_2})_i, (\beta^{N_2})_{i+1}^{\wedge} = (\beta^{N_2})_i, (\beta^{Ar})_{i+1}^{\wedge} = (\beta^{Ar})_i.$$

Второй промежуточный шаг интегрирования полагается мгновенным при постоянных параметрах пузырька. Таким образом, справедливы следующие уравнения:

$$R_{i+1} = R_{i+1}^{\wedge}, z_{i+1} = z_{i+1}^{\wedge}, y_{i+1} = y_{i+1}^{\wedge}.$$

Параметры $P_{i+1}, T_{i+1}, \rho_{i+1}, \mu_{i+1}, M_{L_{i+1}}$ рассчитываются по уравнениям (4.4), (4.5), (4.9), уравнению баланса энергии

$$U_{i+1}^{\wedge}(M_0 - M_{L_i}) + U_{L_{i+1}}^{f\wedge} M_{L_i} = U_{i+1}(M_0 - M_{L_{i+1}}) + U_{L_{i+1}}^f M_{L_{i+1}},$$

условию

$$P_{i+1}^f = P_{sat_{i+1}}^f$$

и формулам для расчета массовых долей компонент, внутренней энергии и ее производной по температуре. Здесь

$$P_{i+1}^f = \alpha_{i+1}^f P_{i+1},$$

$$\alpha_{i+1}^f = \frac{\alpha_0^f \cdot \mu / \mu_0 - M_L / M_0 \cdot \mu / \mu^f}{1 - M_L / M_0}.$$

Давление насыщенных паров циклогексана P_{sat}^f (в МПа) рассчитывается по формуле, представленной в [264]:

$$P_{sat}^f = 10^{d-3}, \quad d = a - \frac{b}{T - 273.15 + c}, \quad a = 5.97636, \quad b = 1206.47, \quad c = 223.136. \quad (4.10)$$

Степень насыщения будем характеризовать параметром переохлаждения θ [199]:

$$\theta = \frac{T_{sat} - T}{T_{sat}}.$$

Здесь T_{sat} – температура пара, насыщенного при данной плотности, а T – фактическая температура пара. T_{sat} может быть рассчитана из уравнения (4.10):

$$T_{sat} = \frac{b}{a - 3 - \lg P^f} - c + 273.15.$$

В результате мгновенной конденсации в конце каждого шага интегрирования системы уравнений достигается состояние насыщения и $\theta = 0$.

Если при расчете динамики пузырька процесс конденсации игнорировать, рассчитываемое значение θ будет равно своему максимально возможному значению. Реальное значение параметра переохлаждения растет вследствие сжатия пузырька и уменьшается вследствие конденсации. Таким образом, реальное значение θ (при конечной скорости конденсации) будет лежать в интервале между его максимально возможным значением и нулем и будет тем ближе к нулю, чем выше скорость конденсации.

В конце периода индукции пузырек воспламеняется, при этом все сконденсированное ранее горючее испаряется, а смесь внутри пузырька мгновенно реагирует и переходит в состояние химического равновесия. По мере дальнейшей динамики пузырька параметры газа меняются, что приводит к сдвигу химического равновесия. Для расчета периода индукции химической

реакции в смеси с непостоянными по времени параметрами будем использовать общепринятое уравнение (см., например, [141, 183]):

$$\int_0^{t^*} \frac{dt}{\tau} = 1.$$

Здесь $t = t^*$ – момент воспламенения пузырька (величина t^* – период индукции химической реакции с изменяющимися во времени параметрами), а τ – период индукции химической реакции в газовой смеси с постоянными давлением и температурой.

В настоящей работе использована следующая формула:

$$\tau = 1.6 \cdot 10^{-14} [P/(0.1 \text{ МПа})] \cdot \exp(\Sigma/\mathcal{R}T) \text{ сек.}$$

Здесь $\Sigma = 108.9 \cdot 10^3$ Дж/(К·моль). Эта формула была успешно использована ранее в расчетах ударно-волновой динамики и взрыва кислородсодержащего пузырька, находящегося в жидком циклогексане, при отсутствии конденсации [20, 21, 26]. При наличии конденсации эта формула может рассматриваться как оценочная.

Молярная масса газа в состоянии химического равновесия и удельная внутренняя энергия газа описываются по модели НЗ+ (см. Главу 1 настоящей Диссертации):

$$\frac{\rho}{\mu} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}}\right)^2 \exp(E/\mathcal{R}T) / \left(\frac{\mu}{\mu_{\min}} - 1\right) = \frac{AT^{3/4}}{4K_+} (1 - \exp(-\Theta/T))^{3/2}, \quad (4.11)$$

$$U(T, \mu) = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1\right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1\right) \frac{\Theta/T}{\exp(\Theta/T) - 1} \right] \frac{\mathcal{R}T}{\mu} + E \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{\min}}\right). \quad (4.12)$$

Алгоритмы расчета констант E , A , K_+ , Θ , μ_a , $\mu_{\min}$, $\mu_{\max}$ представлены в Главе 1 настоящей Диссертации (пункт 1.2.1) и в [1, 2, 31, 75, 77].

Адиабатический процесс сжатия пузырька описывался в рамках модели НЗ+ (если в пузырьке находится только газ) или предложенного нами алгоритма расчета химического равновесия в смеси газа с микрочастицами сажи (см. пункты 1.2.1, 1.2.2 и 1.2.6 Главы 1 настоящей Диссертации и [7, 23, 44, 45, 51]):

$$\frac{dT}{d\rho} = - \frac{(1-w)(U_\mu \mu_\rho - \mathcal{R}T/\rho\mu)}{(1-w)(U_T + U_\mu \mu_T) + wU_T^{GR}}. \quad (4.13)$$

Производные U_μ , U_T , μ_ρ , μ_T являются явными алгебраическими функциями от T , ρ и могут быть получены из (4.11) и (4.12). Эти формулы также приведены в статьях [126, 23, 31, 44, 45, 51] и Главе 1. Уравнение (4.13) учитывает возможное появление конденсированного углерода (сажи) в газе. Обычно, частицы сажи формируются в результате химической реакции и последующей конденсации углерода в переобогащенной горючим смеси, если суммарное число атомов углерода превышает суммарное число атомов кислорода [118, 131, 134, 213]. Термодинамические параметры конденсированного углерода принимаем равными соответствующим параметрам графита. Если частицы конденсированного углерода в смеси отсутствуют, то $w = 0$. Величина теплоемкости графита U_T^{GR} может быть найдена в [198, 215-217]. Вопрос о влиянии частиц сажи на динамику пузырька обсуждался в Главе 2 настоящей Диссертации.

Показатель адиабаты смеси в состоянии химического равновесия рассчитывается по уравнению, представленному в наших работах [7, 23, 44, 45, 51] и Главе 1 настоящей Диссертации (пункты 1.2.2 и 1.2.6):

$$\gamma = 1 - \frac{\rho}{\mu} \mu_\rho + \frac{\rho}{T} \left(1 - \frac{T}{\mu} \mu_T\right) \frac{dT}{d\rho}. \quad (4.14)$$

Эта формула алгебраическая, поскольку, как указано выше, входящие в нее производные являются алгебраическими функциями от T , ρ . Используемая здесь модель химического равновесия обладает высокой точностью и позволяет вычислять молярную массу газа и показатель адиабаты с ошибкой, не превышающей несколько процентов. Подчеркнем дополнительно, что формулы (4.7), (4.8) и (4.11)-(4.14) существенно более точные по сравнению с простыми и традиционно используемыми формулами для расчета адиабатических процессов в газе: $\mu = \text{const}$, $\gamma = \text{const}$ и $T/T_0 = (\rho/\rho_0)^{\gamma-1}$ [1, 7].

Дифференциальные уравнения (4.1), (4.2), (4.13) совместно с (4.3), (4.4), (4.9), (4.11), (4.12) и формулами для расчета производных от внутренней энергии и молярной массы по температуре описывают эволюцию параметров газа и пузырька (R, z, y, P, T, ρ, μ) после взрыва.

Мгновенный скачок параметров смеси в момент времени t^* рассчитывался из законов сохранения массы, энергии и уравнений (4.4) и (4.11). Параметры пузырька (R, z и y) в момент скачка полагаются постоянными.

Использовались следующие значения констант модели химического равновесия: $E = 459$ кДж/моль, $A = 5 \cdot 10^{10} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с} \cdot \text{К}^{3/4})$, $K_+ = 6 \cdot 10^8 \text{ м}^6/(\text{кмоль}^2 \cdot \text{с})$, $\Theta = 3000\text{К}$. Алгоритм расчета этих констант описан в рамках модели НЗ+ (см. работы [1, 2, 31, 75, 126] и пункт 1.2.1 Главы 1). Константы $C_L = 1284 \text{ м/с}$, $\rho_L = 780 \text{ кг/м}^3$ и $\sigma = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ кг/с}^2$ могут быть найдены в [210, 211]. Использованы следующие константы уравнения состояния Тэта для жидкого циклогексана: $n = 7$, $B = \rho_L C_L^2 / n = 183.7 \text{ МПа}$. Вязкость жидкости рассчитывалась по полиному, представленному в [326].

4.3 Расчет ударно-волновой динамики и взрыва переобогащенного горючим пузырька без учета конденсации паров горючего

Давление за фронтом ударной волны P_{shock} в расчетах полагалось постоянным. Момент времени $t = 0$ соответствовал моменту нагружения пузырька ударной волной и началу его схлопывания. Рассматривался адиабатический процесс сжатия и расширения пузырька, т.е. межфазный тепло- и массообмен на жидких стенках пузырька не учитывался. Пары горючего в пузырьке при $t = 0$ полагались насыщенными. Действительно, как показано в работе [25], характерное время насыщения парами горючего кислородного пузырька, имеющего размер порядка нескольких миллиметров и помещенного в жидкий циклогексан, составляет десятки миллисекунд, что существенно меньше времени его движения внутри химического реактора.

Характерные результаты расчета ударно-волновой динамики пузырька, переобогащенного парами горючего, представлены на рис. 4.3. Показана первая пульсация. Начальная концентрация паров горючего в пузырьке находится выше ВКПВ [277, 327]. Возможная конденсация паров горючего в расчетах игнорировалась. Таким образом, химический состав газа во время динамики пузырька не меняется, оставаясь выше ВКПВ.

Расчеты, представленные на рис. 4.3(а-е) соответствуют $P_{shock} = 1 \text{ МПа}$; показаны параметры газа и пузырька на первой пульсации. Рис. 4.3(ж-и) соответствуют расчетам с $P_{shock} = 1 \text{ МПа}$ и $P_{shock} = 10 \text{ МПа}$ в диапазоне t от нуля до 3000 мкс . На рис. 4.3(и) показан лишь диапазон $0 < P^f / P_{sat}^f < 100$ (максимальное значение величины P^f / P_{sat}^f на первой пульсации для $P_{shock} = 10 \text{ МПа}$ равно 3645).

Как видно из рис. 4.3(в,з), парциальное давление паров горючего за время адиабатического сжатия пузырька становится существенно выше соответствующего давления насыщенных паров (величина P^f / P_{sat}^f становится существенно больше единицы, достигая значения, близкого к 60). Параметр переохлаждения паров горючего достигает величины 0.7 на максимальной стадии сжатия (рис. 4.3(д)). Таким образом, рис. 4.3(в-д) показывают, что конденсация паров горючего во время адиабатического сжатия пузырька возможна.

Оценка характерного времени конденсации паров горючего будет сделана ниже. Будет показано, что это время может быть меньше, чем характерное время сжатия пузырька. Это означает, что значительная часть паров горючего может сконденсироваться за время первой стадии сжатия пузырька и предположение настоящей модели о том, что конденсация происходит мгновенно, имеет смысл. Более того, рис. 4.3(ж-и) показывают, что после серии колебаний радиус пузырька и параметры газа выходят на “полочку” (пульсации пузырька вследствие потерь на трение и акустического излучения полностью прекращаются). Рис. 4.3(и) также показывает, что после затухания колебаний пузырька параметр P^f / P_{sat}^f остается большим единицы. Таким образом, возможность конденсации паров горючего существует даже после окончания осцилляций пузырька.

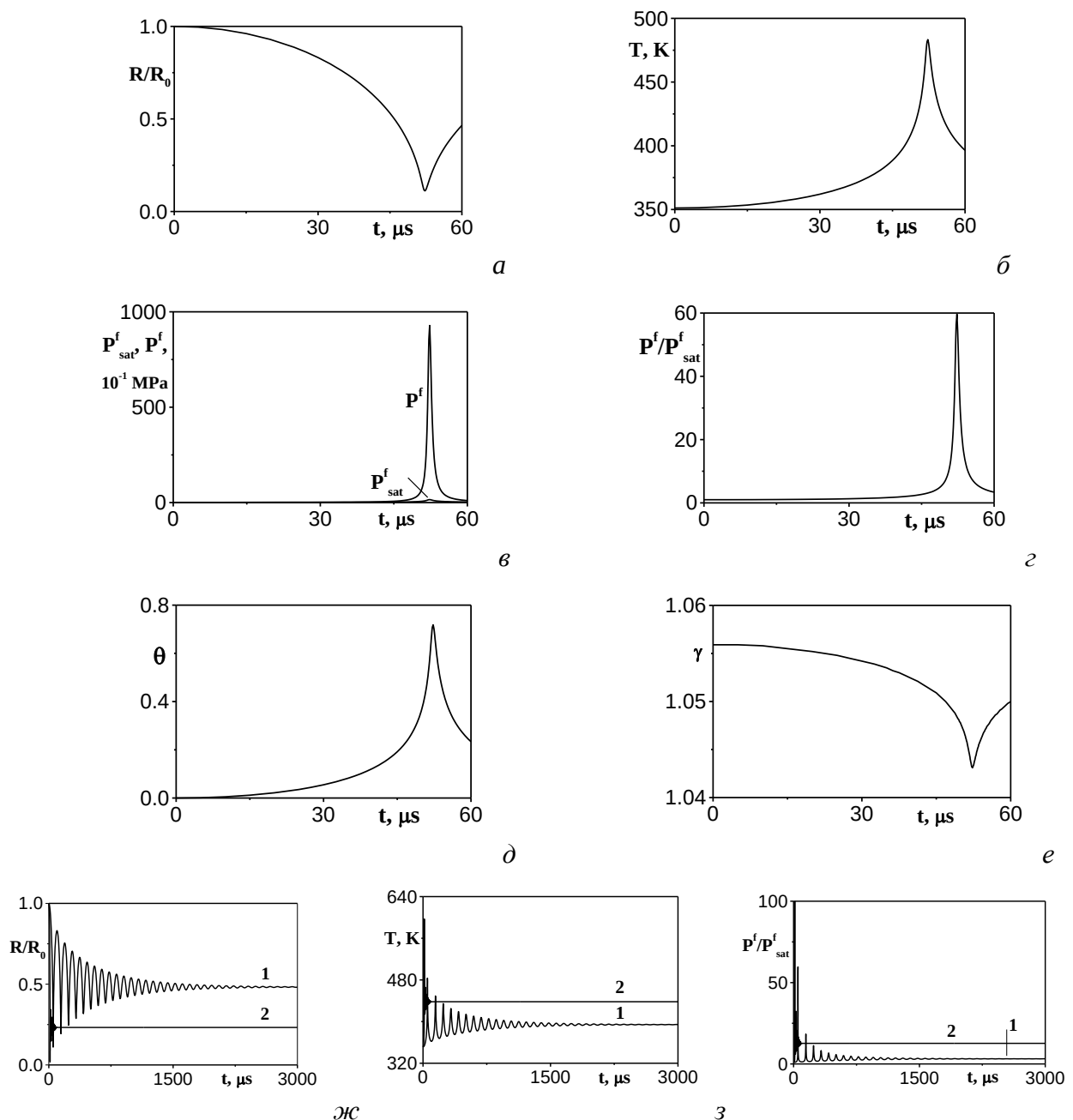


Рисунок 4.3. Расчет динамики одиночного пузырька в ударной волне. Конденсация паров горючего не учитывается, период индукции химической реакции полагается бесконечно большим. $P_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 351$ К, $R_0 = 1.85$ мм. Химический состав газа: $0.933 \text{ C}_6\text{H}_{12} + 0.067 \text{ O}_2$.

Рис. (a-e): $P_{shock} = 1$ МПа. Рис. (ж-и): $P_{shock} = 1$ МПа (кривая 1) и $P_{shock} = 10$ МПа (кривая 2).

Наконец, из рис. 4.3(e) видно, что показатель адиабаты газа при сжатии пузырька уменьшается по сравнению со своим начальным значением. Это связано с тем, что соответствующий рост температуры приводит к росту теплоемкостей при постоянных P и T .

4.4 Расчет ударно-волновой динамики и взрыва переобогащенного горючим пузырька с учетом конденсации паров горючего

Рис. 4.4 показывает характерные результаты расчетов динамики пузырька до момента максимального сжатия с учетом конденсации паров горючего; α^f - мольная доля горючего в газе, M_0^f и M^f - начальная и текущая масса паров горючего в пузырьке.

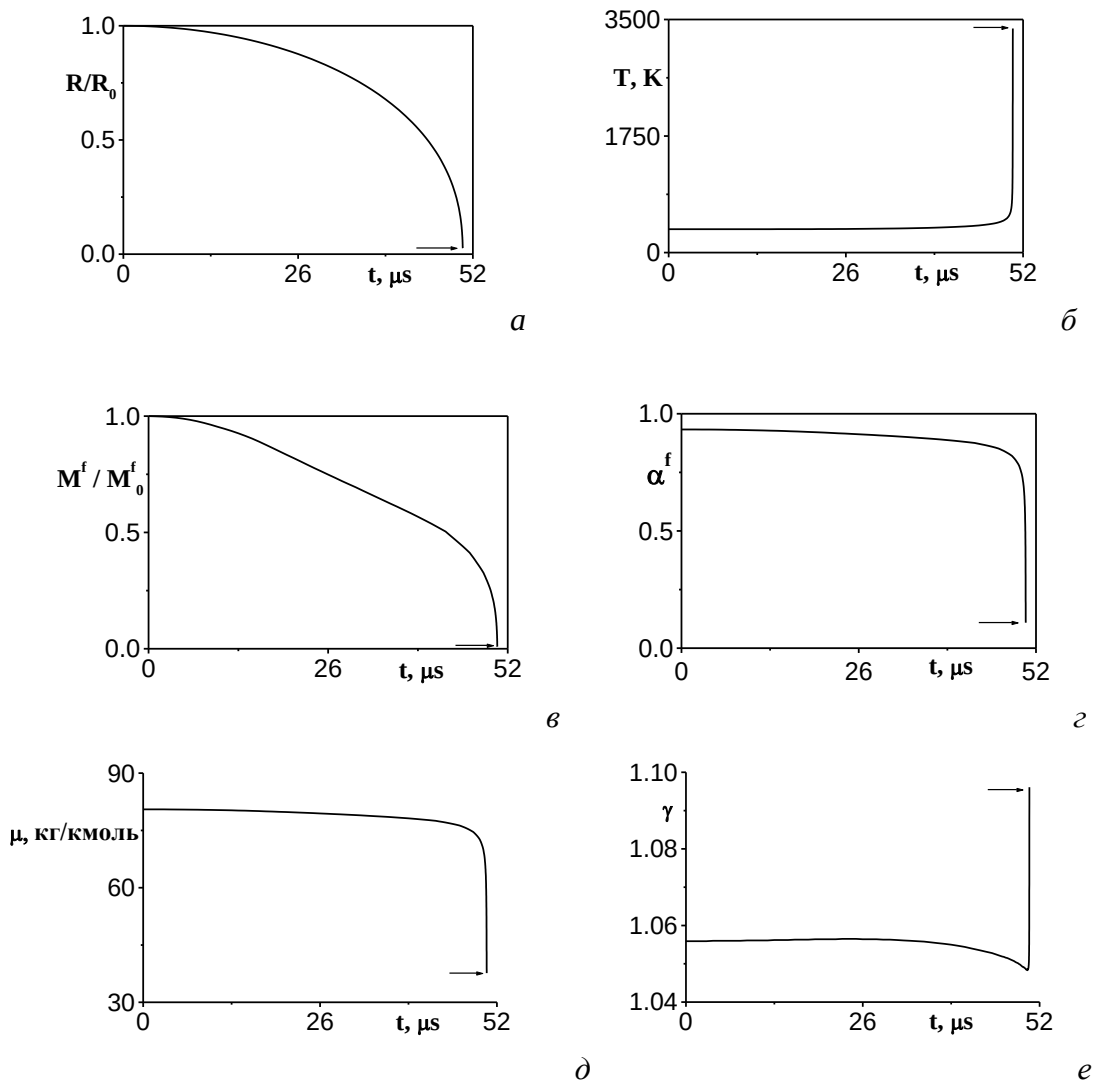


Рисунок 4.4. Расчет ударно-волновой динамики пузырька (до момента максимального сжатия) с учетом конденсации паров горючего (первая пульсация). Период индукции химической реакции полагался бесконечно большим. $P_0 = 0.1$ МПа, $T_0 = 351$ К, $P_{\text{shock}} = 1$ МПа, $R_0 = 1.85$ мм. Начальный состав газа: $0.933 \text{ C}_6\text{H}_{12} + 0.067 \text{ O}_2$. Стрелочки показывают параметры газа в момент максимального сжатия.

Период индукции химической реакции в расчетах полагался бесконечно большим, т.е. возможность взрыва пузырька игнорировалась. Рассмотрен тот же пузырек и та же ударная волна, что и на рис. 4.3. Конденсация паров горючего начинается в начале сжатия пузырька и заканчивается в тот момент, когда его радиус достигает минимальной величины. Как видно из рис. 4.4(в), к этому моменту конденсируется около 99% паров. Мольная доля горючего в газе уменьшается от 0.99 до 0.11 (рис. 4.4(г)). Рис. 4.4(б) также показывает, что температура газа достигает величины, большей, чем 3350 К. Видно, что во время сжатия пузырька химический состав газа смещается в область между концентрационными пределами воспламенения [39, 40], а температура становится достаточно высокой для воспламенения. Таким образом, можно ожидать, что пузырек взорвется. По мере конденсации молярная масса газа уменьшается, а показатель адиабаты растет, поскольку из газа в жидкость переходят тяжелые молекулы циклогексана (рис. 4.4(д,е)).

Сравнение рис. 4.3(а) и 4.4(а) показывает, что минимальный относительный радиус пузырька при наличии конденсации в 4.5 раза меньше, чем соответствующая величина, рассчитанная без учета конденсации. Причина столь большой разницы заключается в том, что конденсация существенно уменьшает массу газа и, соответственно, давление газа в пузырьке. Таким образом, при наличии конденсации радиальное движение жидкости, вызванное внешним давлением, прекращается на более поздней стадии сжатия пузырька по сравнению с соответствующей величиной, рассчитанной без учета конденсации.

Рис. 4.5 показывает результаты расчета ударно-волнового инициирования и взрыва пузырька, сделанные с учетом конденсации паров горючего для различных начальных составов газа (начальная концентрация паров горючего в пузырьке находится выше ВКПВ [277, 327]). Скачек давления на рис. 4.5(б-ж) есть результат мгновенного взрыва пузырька. Конденсация паров горючего приводит к уменьшению молярной массы газа (рис. 4.5(ж)), поскольку из газа в жидкость переходят тяжелые молекулы циклогексана. Химическая реакция в момент истечения периода индукции приводит к дальнейшему скачкообразному уменьшению молярной массы, после чего она практически не меняется, оставаясь близкой к своему максимально возможному значению. Как видно из рис. 4.5(з,и), пузырек, изначально переобогащенный парами горючего, теряет большую их часть до момента воспламенения. Например, пузырек с начальной температурой $T_0 = 351.15$ К и химическим составом $0.933 \text{ C}_6\text{H}_{12} + 0.067 \text{ O}_2$ теряет 86% паров

горючего (рис. 4.5(з)). В результате мольная доля горючего в пузырьке уменьшается от 0.93 до 0.66 (кривая 1 на рис. 4.5(и)). Таким образом, химический состав газа смещается в область между концентрационными пределами воспламенения, и взрыв пузырька становится возможным, поскольку температура газа становится выше температуры самовоспламенения.

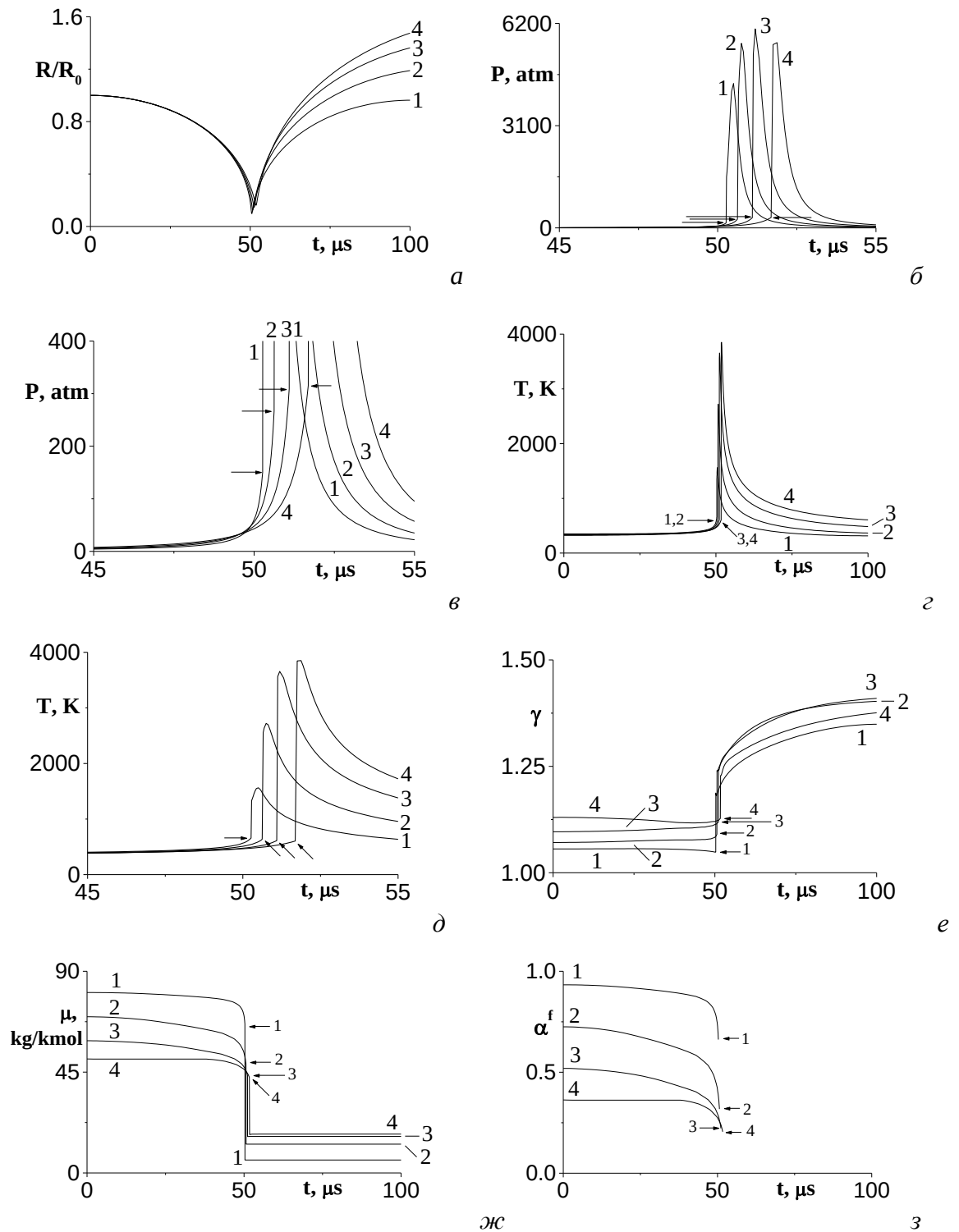
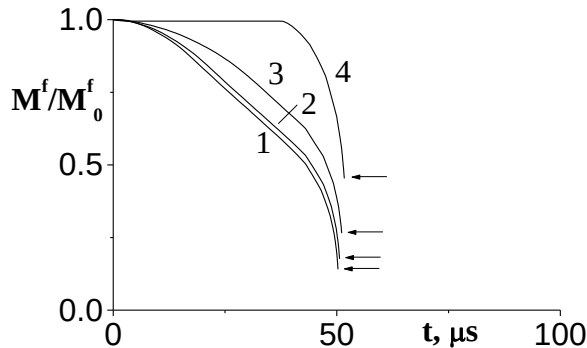


Рисунок 4.5. (Начало. Окончание см. на следующей странице.) Расчет ударно-волновой динамики и взрыва пузырька с учетом конденсации паров горючего. Первая пульсация. $P_0 = 1$

атм, $P_{shock} = 10$ атм, $R_0 = 1.85$ мм. Начальный химический состав газа: $\alpha_0^f \text{ C}_6\text{H}_{12} + (1 - \alpha_0^f) \text{ O}_2$. Стрелочки показывают параметры газа в момент истечения периода индукции. 1: $\alpha_0^f = 0.933$, $T_0 = 351$ К; 2: $\alpha_0^f = 0.725$, $T_0 = 343$ К; 3: $\alpha_0^f = 0.519$; $T_0 = 333$ К, 4: $\alpha_0^f = 0.363$, $T_0 = 323$ К.



и

Рисунок 4.5. (Окончание. Начало см. на предыдущей странице.)

4.5 Расчет взрывных пределов пузырька

На основе предложенной модели сделан расчет взрывных пределов пузырька без и с учетом конденсации паров горючего в зависимости от начального давления и температуры. Полагалось, что пузырек является взрывоопасным, если период индукции химической реакции меньше времени первой пульсации пузырька. При таком расчете взрывных пределов принималось во внимание, что если взрыва пузырька во время его первой пульсации не происходит, то вероятность взрыва во время его последующих пульсаций пренебрежимо мала (хотя такие случаи и получались в теоретических расчетах [9]). Результат расчета взрывных пределов для $P_{shock} = 40$ атм представлен на рис. 4.6(а). Кривая 1 – давление насыщенных паров циклогексана. Пузырьков с начальными давлениями и температурами, соответствующих точкам выше этой кривой, не существует. Кривые 2 и 3 – взрывные пределы пузырька, рассчитанные без учета и с учетом конденсации. Пузырьки с начальными параметрами, соответствующими области ниже кривой 2 (рассчитанной без учета конденсации) и левее кривой 3 (рассчитанной с учетом конденсации), являются взрывоопасными. Видно, что учет конденсации приводит к расширению области взрывных пределов. Таким образом, возможная конденсация паров горючего должна учитываться при оценке взрывобезопасности пузырьков смесей. Область взрывных пределов расширяется и при увеличении амплитуды ударной волны. На рис. 4.6(б) представлены расчеты взрывных пределов пузырька для ударных волн различной амплитуды. Области начальных параметров, расположенные левее (правее) соответствующих кривых, являются (не являются) взрывоопасными.

Обсудим немонотонную зависимость взрывных пределов пузырька от давления и температуры. Сначала рассмотрим взрывной предел пузырька, рассчитанный без учета конденсации паров горючего при фиксированной амплитуде ударной волны. Рассмотрим какую-то точку на рис. 4.6(*а*), находящуюся под кривой взрывного предела (пузырек взрывоопасен). Будем увеличивать начальную температуру смеси при постоянном начальном давлении, т.е. будем двигаться в плоскости рис. 4.6(*а*) вертикально вверх. Увеличение начальной температуры приводит к росту давления насыщенных паров циклогексана, и, соответственно, повышению мольной доли горючего в газе и уменьшению показателя адиабаты. Это влечет за собой уменьшение температуры газа при одной и той же степени сжатия, и, соответственно, увеличению периода индукции химической реакции. При достаточном росте начальной температуры газа уменьшение показателя адиабаты приведет к тому, что период индукции станет больше времени пульсации пузырька и взрыва не произойдет. Таким образом, при движении какой-либо точки на рис. 4.6(*а*) из области, соответствующей взрыву пузырька, вверх, она рано или поздно пересечет кривую взрывного предела пузырька.

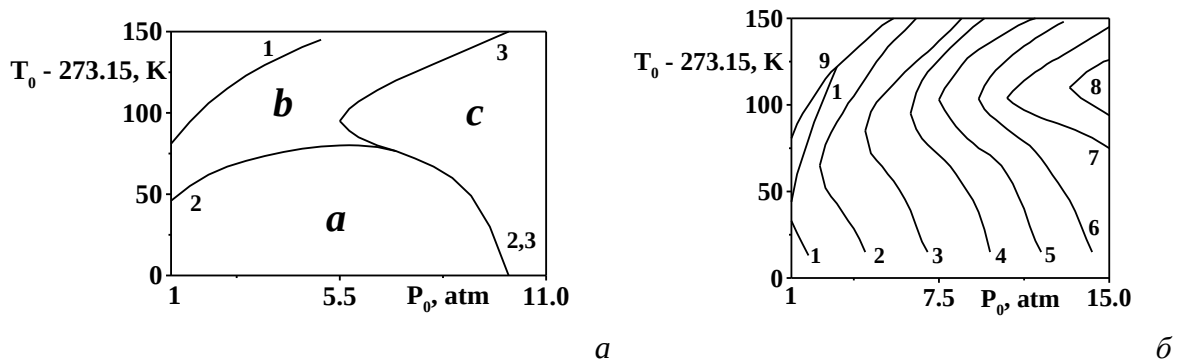


Рисунок 4.6. Расчет взрывных пределов кислородсодержащего пузырька в жидком циклогексане, $R_0 = 1.85$ мм.

а: 1 – давление насыщенных паров циклогексана, 2 и 3 – взрывные пределы, рассчитанные без учета и с учетом конденсации, $P_{\text{Shock}} = 40$ атм.

а – взрыв, *б* – взрыв/нет взрыва, *с* – нет взрыва.

б: кривые 1-8 – взрывные пределы, рассчитанные с учетом конденсации для ударных волн с амплитудами 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80 атм соответственно; кривая 9 – давление насыщенных паров циклогексана.

Теперь рассмотрим влияние начального давления на взрывной предел пузырька. Начальную температуру смеси и амплитуду ударной волны положим постоянными. С одной стороны, увеличение начального давления влечет за собой уменьшение относительной амплитуды ударной волны P_{Shock}/P_0 , степени сжатия пузырька и температуры газа, и,

соответственно, росту периода индукции химической реакции. С другой стороны, рост начального давления влечет за собой понижение концентрации горючего в газе, увеличение показателя адиабаты и температуры смеси при одной и той же степени сжатия и уменьшению периода индукции. Наконец, увеличение начального давления приводит к увеличению времени пульсации пузырька. Взаимное действие этих эффектов приводит к U-образной форме кривой предела воспламенения пузырька в плоскости (P_0, T_0) .

Рост амплитуды ударной волны приводит к увеличению степени сжатия пузырька, росту температуры газа и уменьшению периода индукции химической реакции. Это повышает взрывоопасность пузырька и смещает кривую взрывного предела в плоскости (P_0, T_0) вверх (рис. 4.6(a)).

Наличие конденсации приводит к уменьшению концентрации горючего в газе, увеличению показателя адиабаты смеси, росту температуры при одной и той же степени сжатия пузырька и уменьшению периода индукции химической реакции. Соответственно, это повышает взрывоопасность пузырька и приводит к расширению области взрыва в плоскости (P_0, T_0) .

Отметим, что проведенные расчеты взрывных пределов не противоречат экспериментальным данным [25, 265]. Так, согласно экспериментам, ударная волна с амплитудой 7 атм не могла подорвать пузырек, находящийся при начальном давлении 1 атм и начальной температуре 293 К. Согласно проведенным расчетам, такой пузырек может быть инициирован ударной волной с амплитудой 7.9 атм.

4.6 Оценка характерного времени конденсации

Скорость конденсации паров горючего связана с параметром переохлаждения. Соответствующие формулы приведены, например, в [199]. Скорость роста капли сверхкритических размеров равна разности скоростей прилипания молекул пара к поверхности капли и испарения капли. Ее можно приближенно записать в виде:

$$\frac{dm_m}{dt} = 4\pi r_m^2 \rho^f \omega (1 - e^{-Q\theta/RT}),$$

где m_m , r_m и $4\pi r_m^2$ – масса, радиус и площадь поверхности микрокапли, $\rho^f \omega$ – поток молекул пара, ρ^f – плотность паров горючего, $\rho^f = \beta^f \rho$. В состоянии насыщения, когда $\theta = 0$, прилипание и испарение компенсируют друг друга и скорость роста капли равна нулю.

В течении большей части времени сжатия пузырька, за исключением некоторого периода времени после нагружения пузырька ударной волной, $Q\theta/\Re T \gg 1$ (см. величину θ на рис. 3d).

Таким образом, $e^{-Q\theta/\Re T} \ll 1$ и $\frac{dm_m}{dt} \approx 4\pi r_m^2 \rho^f \omega$.

Как отмечено выше, на некоторой стадии сжатия пузырька, т.е. при $R_0/R \approx 2 \div 3$, происходит пробивание пузырька кумулятивной струйкой и ее диспергирование с образованием микрокапель. Для оценки суммарной массы микрокапель M_m , распыляемых в газ, воспользуемся результатами работы [26], в которой использована хорошо известная формула для расхода кумулятивной струи, проникающей в мишень [328]. Полагая, что вся израсходованная при пробивании масса струйки диспергируется в микрокапли, получено, что $M_m \approx \varepsilon M_0$. Для струйки, имеющей круглое поперечное сечение, $\varepsilon \approx 0.03$.

Суммарное число микрокапель N_m в пузырьке, начальная масса микрокапли m_{m_0} и суммарная площадь поверхности микрокапель S_m равны:

$$N_m = \frac{M_m}{m_{m_0}} = \frac{\varepsilon M_0}{m_{m_0}} = \varepsilon \frac{\rho_0 R_0^3}{\rho_L r_{m_0}^3}, \quad m_{m_0} = \frac{4}{3} \pi \rho_L r_{m_0}^3, \quad S_m = N_m 4\pi r_m^2 = 4\pi \varepsilon \frac{\rho_0}{\rho_L} \frac{R_0^3 r_m^2}{r_{m_0}^3},$$

где r_{m_0} - начальный радиус микрокапли. Суммарная масса паров, сконденсированных на поверхности микрокапель за единицу времени M_t и средняя тепловая скорость молекул газа равны:

$$M_t = \rho^f \omega S_m = \beta^f \rho_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 \omega S_m = 4\pi \varepsilon \beta^f \frac{\rho_0^2 R_0^6}{\rho_L R^3} \cdot \frac{r_m^2}{r_{m_0}^3} \omega, \quad \omega = \left(\frac{8\Re T}{\pi \mu} \right)^{1/2}.$$

Для оценки величины M_t снизу будем использовать в соответствующей формуле величину r_{m_0} вместо величины r_m . Тогда верхняя оценка характерного времени t_m , необходимого для конденсации всех паров на поверхности распыленных микрокапель, равно:

$$t_m = \frac{M_{vap}}{M_t} = \frac{\rho_L R^3 r_{m_0}}{3\varepsilon \beta^f \rho_0 R_0^3 \omega}.$$

Здесь M_{vap} - масса паров горючего, которые могут сконденсироваться, которую для оценки t_m

сверху вычисляем по формуле: $M_{vap} = \beta^f \frac{4}{3} \pi \rho_0 R_0^3$.

Характерное время схлопывания пузырька t_c может быть определено из рис. 4.3а, 4.4а, 4.5а. Покажем, что характерное время t_m существенно меньше, чем t_c . Рассмотрим, например, динамику пузырька, представленную на рис. 4.3. Из формулы для расчета t_m получаем, что характерное время, необходимое для конденсации паров горючего на поверхности микрокапель с $r_{m_0} = 10 \text{ }\mu\text{m}$ при $\varepsilon = 0.03$ равно: $t_m = 3.5 \text{ }\mu\text{s}$. Как видно из рис. 4.3а, это время существенно меньше, чем характерное время схлопывания пузырька и приблизительно равно разнице во времени между моментом достижения пузырьком максимальной степени сжатия и моментом пробивания пузырька кумулятивной струйкой с образованием микрокапель. Действительно, момент времени, соответствующий максимальной степени сжатия пузырька ($R/R_0 = 0.11$), равен $52.3 \text{ }\mu\text{s}$, а момент пробивания пузырька кумулятивной струйкой ($R/R_0 = 3$, смотри, например, [237, 246, 265]) равен $49.5 \text{ }\mu\text{s}$. Таким образом, пары горючего будут иметь достаточно времени для конденсации во время стадии сжатия первой пульсации пузырька. Более того, увеличение радиуса микрокапель вследствие конденсации паров горючего и увеличение плотности газа вследствие уменьшения радиуса пузырька уменьшает величину t_m по сравнению с приведенной здесь оценкой. Таким образом, сравнение характерных величин t_m и t_c показывает, что процесс конденсации паров горючего достаточно быстр, чтобы изменить химический состав газа в пузырьке и сместить его внутрь области концентрационных пределов воспламенения за характерное время сжатия пузырька. Отметим, что конденсация паров горючего на поверхности пузырька и поверхности зародышей сверхкритического размера увеличивает скорость межфазного массообмена по сравнению с приведенной выше оценкой.

4.7 Заключение

Разработана физико-математическая модель и проведены расчеты ударно-волнового инициирования переобогащенных парами углеводородного горючего (циклогексана) одиночных кислородсодержащих пузырьков, начальная концентрация паров горючего в которых превышает Верхний Концентрационный Предел Воспламенения. Показана принципиальная возможность конденсации паров горючего при адиабатическом сжатии и нагреве газа в пузырьке при его схлопывании за фронтом ударной волны, распространяющейся по жидкости. Конденсация приводит к изменению химического состава газа, уменьшая мольную долю горючего. Тем самым пузырьки, концентрация паров горючего в которых изначально превышает Верхний Концентрационный Предел Воспламенения, становятся взрывоопасными, если конденсация сдвинет химический состав смеси в область воспламенения.

Сделана оценка скорости конденсации. Она достаточно велика, чтобы существенно изменить химический состав газа за время первой пульсации пузырька.

Выполнен расчет взрывных пределов кислородсодержащего пузырька в жидком циклогексане в зависимости от начального давления, температуры и амплитуды ударной волны. Учет конденсации паров горючего приводит к расширению области взрывных пределов. Результаты расчета не противоречат экспериментальным данным.

Предложенная модель конденсации паров циклогексана может, без каких-либо принципиальных изменений, использоваться и для описания конденсации в смесях паров других тяжелых углеводородов с воздухом.

Основные результаты, представленные в данной Главе, изложены в наших работах [41, 42, 49, 53, 60, 65, 74, 82].

ГЛАВА 5. ОСЛАБЛЕНИЕ И ПОДАВЛЕНИЕ ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫМИ МИКРОЧАСТИЦАМИ

5.1 Введение

Создание условий, при которых неконтролируемое возникновение газовой детонации является невозможным, относится к числу приоритетных задач обеспечения взрывобезопасности в химической индустрии, горнодобывающей промышленности, на транспорте и в быту. А что можно предпринять для ее ослабления и подавления (гашения) в случае, если она все-таки возникла? Один из возможных способов состоит в использовании для этого твердых химически инертных частиц. На их ускорение и нагрев тратится энергия детонационной волны, что приводит к ее ослаблению, а при определенных условиях, и к подавлению. При этом следует подчеркнуть, что использование метода гашения газовой детонации инъекцией химически инертных частиц пока не нашло широкого применения ввиду недостатка соответствующих экспериментальных и теоретических знаний. Также вполне возможно, что в процессе накопления и углубления знаний о рассматриваемом процессе окажется, что ослабление и подавление газовой детонации облаком химически инертных частиц окажется трудноосуществимым или нецелесообразным.

Количество экспериментальных исследований подавления газовой детонации облаками химически инертных частиц невелико. Полученные экспериментальные результаты являются фрагментарными и по химическому составу газовых смесей, и по параметрам газопылевого облака, обеспечивающего подавление ДВ. Это затрудняет как понимание физического механизма подавления ДВ частицами и верификацию соответствующих теоретических моделей, так и выработку практических рекомендаций по оптимизации данного процесса с целью обеспечения взрывобезопасности.

Авторы [329, 330] изучили подавление детонации, варьируя начальный состав газа, суммарную массу и удельную поверхность частиц. Влияние инертных частиц на скорость детонационной волны и пределы детонации описано в работах [331-333]. В [334, 335] исследовано влияние объёмной плотности пылевого облака, размера и плотности материала частиц на процесс гашения детонации. Как показали рассматриваемые эксперименты, эффективность подавления детонационной волны (ДВ) инертными частицами повышается при увеличении концентрации, уменьшении размера и плотности частиц. Минимально необходимые геометрические размеры облака частиц, достаточные для подавления волны, не измерялись. Из описания экспериментов не всегда понятно, что понимается под подавлением ДВ (т.е. какой критерий подавления детонации использовался в экспериментах). Влияние

материала частиц (термодинамических параметров твердой фазы: теплоемкости, температуры и теплоты плавления) на распространение и гашение волны не рассматривалось. Отражение ДВ в рассматриваемой двухфазной смеси не исследовалось.

Невозможность распространения детонационной волны внутри облака частиц далеко не всегда гарантирует, что за ним будет отсутствовать дефлаграционное горение или детонационное горение не возникнет снова. Если, например, облако подавило детонационную волну, но при этом детонационная волна выродилась в дефлаграционную, то возможен переход горения в детонацию. Под полным подавлением ДВ понимается не только гашение собственно детонационной волны, но и полное прекращение горения газовой смеси, которое может иметь место после подавления детонации. Добавим, что если после подавления ДВ в среде присутствует ударная волна, то последующее воспламенение газа возможно как непосредственно за фронтом ударной волны (если она достаточно интенсивна), так и при отражении слабой ударной волны от препятствий. В экспериментах [329-335] не контролировалось, имеет место полное подавление ДВ или нет, что является дополнительным препятствием для верификации теоретических моделей подавления газовой детонации химически инертными частицами.

Отметим, что для ослабления и подавления детонационной волны частицы должны быть распылены либо перед ее фронтом, либо в область между передним ударным фронтом и плоскостью Чепмена-Жуге (Ч.-Ж.), т.е. в область дозвукового (относительно фронта волны) потока. Впрочем, последнее практически невозможно. Действительно, характерное время движения потока в зоне реакции детонационных волн в типичных стехиометрических смесях тяжёлых углеводородов с воздухом находится в диапазоне десятков или сотен микросекунд (см., например, [121, 122]). А это время слишком мало по сравнению с характерным временем инъекции частиц, которое может быть получено на промышленно производимом оборудовании для распыления частиц в газе (несколько миллисекунд [234]). В то же время наличие частиц перед фронтом детонационной волны автоматически обеспечивает последующее присутствие частиц в рассматриваемой дозвуковой зоне.

Один из известных способов распыления частиц, используемых при подавлении дефлаграции, состоит в предварительном нанесении слоя частиц на стенки канала. Пылевое облако в этом случае является результатом уноса частиц газовым потоком, вызванным дефлаграционной волной. Но такой метод получения газозвеси оказывается бесполезным при подавлении детонации. Так как в этом случае время подъёма частиц и их перемешивания с газом существенно больше времени движения двухфазной смеси между передним ударным фронтом и поверхностью Ч.-Ж. [336-338].

Поскольку скорость распространения газовой детонации составляет несколько километров в секунду, при подавлении детонации в промышленных устройствах и трубопроводах существует проблема быстрой инъекции частиц в газ с целью создания пылевой завесы до момента прихода волны. Отметим, что в экспериментах по исследованию подавления детонационной волны инъекция и перемешивание частиц с газом осуществляются перед моментом инициирования (см., например, [334, 339]). Поэтому необходимости в быстром распылении частиц не возникает. С другой стороны, подобные экспериментальные методы создания пылевых завес не полностью моделируют формирование облака частиц при подавлении реальных взрывов соответствующими техническими устройствами.

Сделаем краткий обзор промышленных систем для подавления взрыва инъекцией частиц. Большинство таких систем используется для подавления дефлаграции впрыском порошкового ингибитора [121, 218, 234, 337, 340-343].

Типичные промышленные системы для подавления взрыва инъекцией частиц состоят из трех частей: детектора взрыва, управляющего устройства и устройства для хранения и инъекции частиц [218, 234]. На практике инъекция частиц происходит по сигналу от детектора взрыва, обработанного управляющим устройством. На трубопроводах большой протяженности, как правило, устанавливается целый ряд детекторов и несколько устройств инжектирования порошка [121]. Сигналы от детекторов взрыва обрабатываются в электронном виде управляющим устройством, затем устанавливается направление, в котором распространяется пламя, и приводится в действие соответствующий инжектор. В качестве детекторов взрыва в замкнутых сосудах и трубах используются, как правило, пьезодатчики давления [218]. Пьезодатчики давления высокого временного разрешения для детонационных волн детально описаны в литературе (см., например, [344, 345]) и широко представлены на рынке.

Известны два метода впрыска инертных частиц в газ с помощью промышленно выпускаемых инжекторов. Первый использует энергию взрыва малого заряда взрывчатого вещества [337], второй - энергию сжатого газа [234]. Большая часть инжекторов, использующих энергию сжатого газа (обычно азота), имеет ёмкость порядка нескольких литров и давление порядка десятков атмосфер. После активации высокоскоростной выпускной клапан открывает выпускное отверстие за время порядка нескольких миллисекунд. Высокое внутреннее давление вызывает быстрое истечение газа и инъекцию порошка в объем. Открытие выпускного клапана в инжекторе часто осуществляется пиротехнической системой [234, 340-343]. В новейших инжекторах пиротехнические системы уже не используются [234, 343, 346]. Разработаны инжекторы, которые могут впрыскивать до нескольких килограммов ингибитора, что при однородном распылении значительно превышает количество, необходимое для гашения

дефлаграции [121, 234]. Типичный поперечный размер впрыскиваемых частиц – десятки микрон [234].

Дополнительно отметим несколько иных способов получения пылевых завес в трубах, реализованных в экспериментах по подавлению детонации. В частности, в работе [334] высокоскоростная струя газа из сосуда высокого давления направлялась на поверхность пылевого слоя, предварительно нанесенного на стенку трубы. В работе [339] высокоскоростная газовая струя из сосуда высокого давления инжектировалась в трубу через камеру, содержащую твёрдые частицы. В [347] слой пыли предварительно наносился на нижнюю стенку трубы, после чего выдувался в объём потоком сжатого газа через капилляры, подведённые к стенке трубы снизу.

Работы автора настоящей Диссертации по теоретическому моделированию ослабления и подавления газовой детонации облаком химически инертных частиц представлены в большом числе публикаций [37, 44-46, 48, 54-56, 59, 66, 67, 70, 72, 76, 78, 81, 84, 86, 89, 90], из которых основными являются [44, 45, 54, 55, 70, 89], и монографиях [51, 98]. Наиболее существенные результаты относятся к 2007-2014 годам. Приведем обзор состояния теоретических исследований по данной теме, выполненных другими авторами к этому моменту времени.

Влияние размера и концентрации частиц на параметры и подавление волны исследовалось в [333-335, 209, 348-355]. Подавление ДВ в [348-351] описывалось двухскоростной двухтемпературной моделью. Химическая реакция описывалась приведенной одностадийной Аррениусовской кинетикой.

Теоретическое моделирование подавления ДВ было в основном одномерным. В [352, 354, 355] проведено двумерное моделирование детонации в смесях газа с частицами. Химическая реакция описывалась двустадийной моделью параметра индукции [352] и приведенной одностадийной Аррениусовской кинетикой [353-355].

Согласно результатам теоретических исследований, увеличение концентрации конденсированной фазы, уменьшение размера и плотности материала частиц увеличивает эффективность подавления волны химически инертными частицами. Эти результаты коррелируют с имеющимися экспериментальными данными.

В то же время, принципиально важный вопрос о влиянии термодинамических свойств материалов, из которых состоят твердые частицы, на параметры, ослабление и подавление ДВ не исследовался ни экспериментально, ни теоретически, и даже не обсуждался. А ведь от этого зависит количество тепловой энергии, которую способна абсорбировать конденсированная фаза при нагреве до определенной температуры в ДВ, и, соответственно, эффективность ослабления ДВ и минимальная концентрация частиц, обеспечивающая подавление детонации.

Для расчета минимальной суммарной массы и пространственного размера облака инертных частиц, необходимых для успешного подавления детонации, требуется определить критерий гашения волны. Общепринятого критерия подавления ДВ выработано не было. В [209] отмечено, что инжекция частиц ведет к уменьшению скорости волны, давления и температуры за ударным фронтом и соответствующему увеличению зоны реакции. Потери энергии волны на стенках трубы внутри зоны реакции увеличиваются, и самоподдерживающееся распространение волны становится невозможным, если концентрация частиц превышает некоторую критическую величину. В работе [356] рассмотрено распространение ДВ в смеси воздуха с частицами монотоплива и химически инертными частицами. Выдвинут следующий критерий подавления детонации: энергия ДВ вместе со скрытой теплотой горения не должна превышать величину максимально возможного поглощения тепла суммарной массой частиц. В статьях [354, 355] рассмотрена зависимость скорости волны от объемной концентрации частиц. Было предложено считать, что область слабого уменьшения скорости волны от объемной доли частиц соответствует гашению волны. При этом вопрос о количественном критерии определения критической концентрации частиц оставлен открытым. Согласно работе [357] подавление детонации вследствие потерь энергии в гасящем устройстве возникает тогда, когда скорость переднего фронта волны и, соответственно, температура за ним, уменьшается настолько, чтобы не происходило воспламенения.

Хорошо известно, что ДВ в газе вдали от пределов имеет многофронтную (ячеистую) структуру. По мере уменьшения диаметра канала многофронтный режим распространения ДВ, как правило, последовательно трансформируется в спиновый и (для ряда смесей) галопирующий режимы, после чего распространение самоподдерживающейся ДВ становится невозможным [183]. Так называемый низкоскоростной режим распространения ДВ рассматривать здесь не будем, поскольку окончательного доказательства самоподдерживающего характера низкоскоростной детонации пока не получено в [49]. Размер детонационной ячейки успешно используется в оценках таких важнейших характеристик газовой детонации, как геометрические и концентрационные пределы распространения, критическая энергия инициирования, условие выхода из узкого канала в объем и т.д. [183]. Естественным, что по мере увеличения концентрации химически инертных частиц ячеистая структура ДВ будет трансформироваться. При достаточно низких концентрациях частиц ДВ остается многофронтной (так, в экспериментах [331] наблюдался спиновый режим распространения детонационной волны в запыленном газе при наличии небольшой концентрации химически инертных частиц). Увеличение концентрации частиц приводит к изменению механизма воспламенения, поскольку торможение потока на частицах создает

“горячие точки”, и при достаточной концентрации частиц воспламенение смеси происходит уже не в поперечных волнах, а в “горячих точках”. Тем не менее, представляется интересным (при достаточно небольших массовых долях конденсированной фазы в двухфазной смеси) сделать оценку размера детонационной ячейки в рассматриваемой двухфазной смеси, формально воспользовавшись общепринятой моделью ячейки газовой детонации Васильева-Николаева [183]. Затем, по аналогии с газовой детонацией, можно попытаться использовать полученный размер ячейки в качестве критерия подавления ДВ [183]. Естественно, в соответствии с отмеченным выше, подобный подход может иметь смысл, если подавление ДВ обеспечивается достаточно малой концентрацией частиц, приводящей к небольшому увеличению размера ячейки по сравнению с детонацией в газовой смеси без частиц. Кроме того, следует иметь в виду, что невозможность распространения галопирующего режима распространения волны вовсе не означает полное подавление ДВ (см. выше). Распространение дефлаграционной волны после такого гашения ДВ вполне возможно, в силу чего детонация может возникнуть снова, и для предотвращения ее возникновения нужны дополнительные меры, рассмотрение которых выходит за рамки данной работы.

Еще один интересный вопрос, который не был исследован ни экспериментально, ни теоретически – влияние химически инертных частиц в рассматриваемых двухфазных смесях на параметры отраженных от твердой стенки детонационных волн, и, соответственно, на взрывную нагрузку, испытываемую промышленными и гражданскими конструкциями.

Как правило (хотя и не всегда), скорость газовой детонации, а также ее давление и температура за передним ударным фронтом и в плоскости Ч.-Ж. максимальны в стехиометрических или близких к стехиометрическим смесях. Представляется интересным ответить на вопрос о том, как зависит процесс подавления ДВ частицами от соотношения между горючим и окислителем в газовой фазе. В экспериментах [329, 330] получено, что величина минимально необходимой массы частиц, обеспечивающей подавление ДВ, имеет максимум, соответствующий стехиометрии. Напротив, в работах [331, 332] при измерении области существования ДВ в координатах: мольная доля горючего в смеси – концентрация частиц получено, что эта масса соответствует слегка переобогащенным горючим (по сравнению со стехиометрией) составам газовой фазы.

Таким образом, в рамках имевшихся теоретических моделей рассматриваемого процесса оставался открытым широкий спектр вопросов и нерешенных проблем. К числу которых, в частности, относятся следующие. (i) Влияние термодинамических параметров частиц (теплоемкости, температуры плавления и теплоты фазового перехода) на ослабление и гашение волны в теоретических расчетах не рассматривалось (и в экспериментах не исследовалось). Соответственно, не существовало ответа на вопрос о том, какой материал частиц является более

предпочтительным для гашения газовой детонации. (ii) Сильная зависимость тепловыделения химической реакции, молярной массы газа, внутренней энергии и показателя адиабаты двухфазной смеси от параметров двухфазного потока в ДВ либо игнорировалась, либо для описания химической реакции использовались приведенные модели кинетики Аррениусовского типа, позволяющие принять во внимание лишь непостоянство теплового эффекта в зоне реакции ДВ и игнорирующие принцип Ле Шателье. (iii) Расчет параметров отраженной ДВ от жесткой стенки в рассматриваемой двухфазной смеси не проводился. (iv) Ослабление и подавление ДВ рассчитывалось, как правило, лишь в стехиометрических смесях горючего с окислителем. Расчет области существования ДВ в координатах: мольная доля горючего в смеси – концентрация частиц выполнен не был. (v) Вопрос о критерии подавления ДВ, наилучшим образом соответствующем эксперименту, оставался открытым. Сравнительной характеристики критериев подавления ДВ проведено не было.

В рамках настоящей Главы Диссертации будут рассмотрены отмеченные выше проблемы (i)-(v) и сделаны определенные шаги к их решению.

Будут рассчитаны параметры детонации Ч.-Ж., сделана оценка размера детонационной ячейки и минимально необходимой концентрации частиц, обеспечивающей гашение ДВ. Будет рассмотрен ряд химических составов газовой фазы (смеси водорода, циклогексана, метана с кислородом и азотом) и выполнены расчеты для нескольких материалов микрочастиц с отличающимися друг от друга термодинамическими параметрами (SiO_2 , Al_2O_3 , W, WC и KCl). Это впервые позволит сделать вывод о влиянии термодинамических параметров материалов, из которых состоят частицы, на ослабление и подавление детонации.

Будут рассмотрены двухфазные смеси с газовой фазой различной стехиометрии и выполнен расчет области существования ДВ в координатах: мольная доля горючего в газовой смеси – концентрация частиц.

Будет предложен алгоритм и выполнен расчет отражения ДВ от жесткой стенки в рассматриваемой двухфазной смеси.

За последние несколько лет, уже после получения автором настоящей Диссертации результатов, представленных в данной Главе, опубликован ряд экспериментальных [358-360] и теоретических [361-366] работ по данной теме.

В экспериментах А.В. Пинаева с соавторами (см., например, [358-360]) впервые исследовалось полное подавление детонационной волны химически инертными частицами. Измерены концентрации твердой фазы, обеспечивающие полное гашение волны. Исследован процесс распыления частиц. Показано, что создание облака частиц с небольшим пространственным градиентом концентрации конденсированной фазы является весьма проблематичным. Соответственно, в экспериментах [329-335], по-видимому, присутствовал

пространственный градиент частиц, который в экспериментах не контролировался, что является дополнительным препятствием для верификации соответствующих теоретических моделей подавления ДВ. Установлено, что вблизи своих пределов распространения (т.е. при достаточно больших концентрациях частиц) детонационная волна распространяется не по “классическому” ударно-волновому механизму. А именно, поджигание свежей смеси осуществляется турбулентными струями горячих продуктов реакции.

В рамках теоретических моделей [361-364] рассмотрено одномерное нестационарное взаимодействие волны газовой детонации с облаком химически инертных частиц. Рассматривалось полубесконечное облако [361] и облака конечных размеров [362-364]. Использовались двухтемпературный односкоростной [361, 362] и двухтемпературный двухскоростной [363, 364] подходы. Газовая смесь представляла собой смесь водорода с окислителем [361-363] и смеси метана с кислородом и метана с водородом и кислородом [364]. В качестве критерия подавления ДВ рассматривался распад ДВ на затухающую замороженную ударную волну и затухающую волну воспламенения и горения, не способную вызвать самовоспламенение свежей смеси. Этому соответствует резкое уменьшение скорости ДВ при увеличении объемной доли частиц в двухфазной смеси. Рассчитаны концентрации конденсированной фазы и геометрические размеры облаков, обеспечивающие гашение ДВ частицами заданного размера. Химические превращения моделировались как детальными кинетическими схемами [361-364], так и (в [361]) моделью H_3^+ , представленной в Главе 1 настоящей Диссертации.

В работах [365, 366] выполнено численное двумерное моделирование взаимодействия ячеистой многофронтной волны газовой детонации с облаком химически инертных частиц. Химическая реакция в [365] описывалась одностадийной Аррениусовской кинетикой. Движение двухфазной смеси описывалось в рамках двухтемпературного двухскоростного подхода. В [366] использовалась предложенная нами модель химического равновесия в двухфазной смеси газа с частицами [44, 45, 51], изложенная в Главе 1 настоящей Диссертации. Полагалось, что газовая и конденсированная фазы находятся в тепловом и механическом равновесии с газом, т.е. размер частиц достаточно мал (микрочастицы). К сожалению, использованная в [365] расчетная сетка имела чрезвычайно низкое количество узлов, что не позволяет делать какие-либо определенные выводы из полученных в расчетах результатов. В работе [366] получен околокритический режим распространения волны в пылевом облаке. Сначала происходит плавное затухание ДВ, сопровождающееся отсоединением фронта тепловыделения от ведущего ударного фронта волны (одномерный аналог этого эффекта получен в расчетах [361-364]). Затем формируются мощные поперечные пульсации, которые, по-видимому, приводят к восстановлению ДВ при ее выходе из облака частиц.

Детонационные процессы в угольных шахтах далеко не всегда связаны только с метаном [367-369]. Существенную роль при этом играют и микрочастицы угля. Предложенный в настоящей Главе алгоритм расчета параметров волны Ч.-Ж. в газовой смеси с химически инертными микрочастицами может быть легко модифицирован и на случай смеси взрывчатого газа с химически инертными микрочастицами и микрочастицами угля, если предположить их полное выгорание внутри зоны реакции ДВ или задать их массовую долю в гетерогенной смеси в плоскости Ч.-Ж. Алгоритм подобной модификации будет кратко очерчен в настоящей Главе. Отметим, что подавление газовой детонации можно осуществлять и водяными завесами ([370,371]). Но анализ подобного метода находится за рамками настоящей Диссертации.

Обозначения: P , ρ , T , μ – давление, плотность, температура и молярная масса газа; γ_* – показатель адиабаты смеси газа с частицами; U – удельная внутренняя энергия газа; H^C – удельная энтальпия конденсированной фазы; U_T^C – удельная теплоемкость частиц; ρ_C – объемная плотность конденсированной фазы; ρ_* – объемная плотность смеси газа с частицами; α – массовая доля конденсированной фазы в смеси газа с частицами; μ_a , $\mu_{\min}$, $\mu_{\max}$ – молярные массы газа в атомарном, предельно диссоциированном и предельно рекомбинированном состояниях; θ – эффективная температура возбуждения колебательных степеней свободы молекул; E – средняя энергия диссоциации продуктов реакции; A , K_+ – константы скоростей диссоциации и рекомбинации обобщенных продуктов реакции; R – универсальная газовая постоянная. Индексы: 0 – начальное состояние, SW – параметры позади переднего ударного фронта волны, INI – параметры падающей волны, REF – параметры отраженной волны. Остальные обозначения – в тексте.

5.2 Алгоритм расчета параметров волны Чепмена-Жуге в смеси газа и микрочастиц

Рассмотрим ДВ в газе в присутствии химически инертных частиц достаточно малого размера (микрочастиц), чтобы полагать, что они находятся в механическом и тепловом равновесии с газом. Например, как было показано в [209], для частиц с размерами, меньшими чем (1–10) мкм, тепловое и механическое равновесие с газом наступает внутри зоны реакции ДВ. Полагаем также, что конденсированная фаза несжимаема, а парциальное давление и суммарный объем частиц пренебрежимо малы. Положим также, что давление насыщенных паров конденсированной фазы пренебрежимо мало. Аналогичные предположения использованы в предложенной в Главе 1 модели химического равновесия в смеси газа с химически инертными частицами.

Для расчета параметров стационарной одномерной ДВ без потерь в смеси газа с химически инертными частицами использованы следующие общепринятые предположения.

Структура волны соответствует модели Зельдовича – фон Неймана – Деринга. В плоскости Чепмена – Жуге газ находится в состоянии химического равновесия. Термодинамические параметры рассматриваемой двухфазной смеси будем рассчитывать по предложенной нами модели химического равновесия в смеси газа с частицами [44, 45, 51], представленной в Главе 1 настоящей Диссертации

Система алгебраических уравнений для расчета параметров волны может быть записана в виде:

$$\rho_1 u_1 = \rho_0 u_D \quad (5.1)$$

$$P_1 + \frac{1}{1-\alpha} \rho_1 u_1^2 = P_0 + \frac{1}{1-\alpha} \rho_0 u_D^2 \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} \rho_1 u_1 (U(T_1, \mu_1) + \frac{P_1}{\rho_1} + \frac{u_1^2}{2}) + \frac{\alpha}{1-\alpha} \rho_1 u_1 (H^C(T_1) + \frac{u_1^2}{2}) = \\ = \rho_0 u_D (U_0 + \frac{P_0}{\rho_0} + \frac{u_D^2}{2}) + \frac{\alpha}{1-\alpha} \rho_0 u_D (H^C(T_0) + \frac{u_D^2}{2}) \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\frac{P_1}{\rho_1} = \frac{RT_1}{\mu_1} \quad (5.4)$$

$$\frac{\rho_1}{\mu_1} (1 - \frac{\mu_1}{\mu_{\max}})^2 e^{E/RT_1} / (\frac{\mu_1}{\mu_{\min}} - 1) = \frac{AT_1^{3/4}}{4K_+} (1 - e^{-\theta/T_1})^{3/2} \quad (5.5)$$

$$u_1 = (1-\alpha) \gamma_*(T_1, \mu_1, \alpha) \cdot \frac{P_1}{\rho_1}. \quad (5.6)$$

Индекс “1” соответствует параметрам волны в плоскости Чепмена – Жуге, u – скорость газа в системе фронта волны, u_D – скорость детонации, $H^C(T_0)$ и $H^C(T_1)$ – энтальпии конденсированной фазы при $T = T_0$ и $T = T_1$ соответственно. При написании данной системы уравнений принято во внимание, что в соответствии с используемым предположением о пренебрежимо малом объеме конденсированной фазы (как и в Главе 1)

$$\rho_c = \frac{\alpha}{1-\alpha} \rho.$$

Уравнения (5.1)–(5.3) являются законами сохранения массы, импульса и энергии, записанными в системе координат, связанной с фронтом волны. Формула (5.4) представляет собой уравнение состояния идеального газа. Формула (5.5) описывает состояние химического равновесия.

Уравнение (5.6) выражает условие Чепмена – Жуге. Величины $U(T_1, \mu_1)$ и $\gamma_*(T_1, \mu_1, \alpha)$ могут быть рассчитаны по формулам для расчета $U(T, \mu)$ из модели НЗ+ химического равновесия в газовой смеси и $\gamma_*(T, \mu, \alpha)$ из нашей модели химического равновесия в двухфазной смеси [44, 45, 51] (эти модели и формулы представлены в Главе 1 настоящей Диссертации):

$$U(T, \mu) = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} \right] \frac{RT}{\mu} + E \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{\min}} \right), \quad (5.7)$$

$$\gamma_* = 1 - \frac{\rho}{\mu} \mu_\rho + \frac{\rho}{T} \left(1 - \frac{T}{\mu} \mu_T \right) \frac{dT}{d\rho}, \quad (5.8)$$

где

$$\frac{dT}{d\rho} = - \frac{(1-\alpha)(U_\mu \mu_\rho - RT/\rho\mu)}{(1-\alpha)(U_T + U_\mu \mu_T) + \alpha U_T^C},$$

$$\mu_\rho = \frac{\mu}{\rho} \Lambda,$$

$$\mu_T = -\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{T} \mu \Lambda + \frac{3}{2} \cdot \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} \cdot \frac{\theta}{T^2} \mu \Lambda - \frac{E}{RT^2} \mu \Lambda,$$

$$\Lambda = \frac{(\mu_{\max} - \mu)(\mu - \mu_{\min})}{2\mu_{\max}\mu - \mu_{\min}(\mu + \mu_{\max})},$$

$$U_T = G + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \frac{RT}{\mu} \cdot \frac{\theta}{T^2} \cdot \frac{1}{e^{\theta/T} - 1} \left\{ -1 + \frac{\theta}{T} \cdot \frac{e^{\theta/T}}{e^{\theta/T} - 1} \right\},$$

$$U_\mu = \left\{ \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{\mu_a} + \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\mu_a} \cdot \frac{\theta}{T} \cdot \frac{1}{e^{\theta/T} - 1} \right\} \frac{RT}{\mu} - G \frac{T}{\mu} - \frac{E}{\mu^2},$$

$$G = \left\{ \frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \cdot \frac{\theta}{T} \cdot \frac{1}{e^{\theta/T} - 1} \right\} \frac{R}{\mu}.$$

Отметим, что зависимость $H^C(T)$ учитывает теплоемкость частицы, а при наличии плавления – и теплоту фазового перехода конденсированной фазы. Величина U_0 может быть рассчитана по формуле:

$$U_0 = \sum_i m_{i_0} U_i(T_0),$$

где m_{i_0} и $U_i(T_0)$ – массовая доля и внутренняя энергия реагирующего компонента при $T = T_0$. Для широкого диапазона смесей $U_i(T_0)$ может быть взята из справочников [198, 215-217]. Более того, для водородо-воздушных смесей величина U_0 может быть рассчитана по формуле (5.7) при $T=T_0$, $\mu = \mu_0$.

Отметим, что при $\alpha = 0$ система уравнений (5.1)–(5.6) переходит в систему уравнений, которая была успешно использована ранее в [126] и нашей работе [32] для расчета параметров ДВ в газовых смесях.

Уравнения (5.1)–(5.6), совместно с формулами (5.7), (5.8) для расчета $U(T_1, \mu_1)$ и $\gamma_*(T_1, \mu_1, \alpha)$ и формулами для расчета $H^C(T_0)$, $H^C(T_1)$ и U_0 представляют собой замкнутую систему алгебраических уравнений для нахождения ρ_1 , u_1 , P_1 , T_1 , μ_1 , u_D .

Параметры течения позади переднего ударного фронта ДВ (пик Неймана) могут быть рассчитаны по следующей системе алгебраических уравнений:

$$\rho_{SW} u_{SW} = \rho_0 u_D, \quad (5.9)$$

$$P_{SW} + \frac{1}{1-\alpha} \rho_{SW} u_{SW}^2 = P_0 + \frac{1}{1-\alpha} \rho_0 u_D^2, \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} \rho_{SW} u_{SW} \left(U_{SW} + \frac{P_{SW}}{\rho_{SW}} + \frac{u_{SW}^2}{2} \right) + \frac{\alpha}{1-\alpha} \rho_{SW} u_{SW} \left(H^C(T_{SW}) + \frac{u_{SW}^2}{2} \right) = \\ = \rho_0 u_D \left(U_0 + \frac{P_0}{\rho_0} + \frac{u_D^2}{2} \right) + \frac{\alpha}{1-\alpha} \rho_0 u_D \left(H^C(T_0) + \frac{u_D^2}{2} \right), \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\frac{P_{SW}}{\rho_{SW}} = \frac{RT_{SW}}{\mu_{SW}}, \quad (5.12)$$

$$\mu_{SW} = \mu_0. \quad (5.13)$$

Уравнения (5.9)–(5.11) являются законами сохранения массы, импульса и энергии, записанными в системе координат, связанной с фронтом волны. Формула (5.12) представляет собой уравнение состояния идеального газа. Уравнение (5.13) учитывает отсутствие химической реакции за передним ударным фронтом волны. Внутренняя энергия газовой фазы может быть рассчитана по формуле:

$$U_{SW} = \sum_i m_{i_0} U_i(T_{SW}),$$

где $U_i(T_{SW})$ – внутренняя энергия реагирующего компонента при $T = T_{SW}$. Для широкого диапазона смесей величина $U_i(T_{SW})$ может быть взята из справочников [198, 215-217]. Кроме того, для водородо-воздушной смеси величина U_{SW} может быть рассчитана по формуле (5.7) при $T=T_{SW}$, $\mu = \mu_0$. Уравнения (5.9)–(5.13) совместно с формулами для расчета энтальпий конденсированной фазы и внутренней энергии газа представляют собой замкнутую систему алгебраических уравнений для расчета $\rho_{SW}, u_{SW}, P_{SW}, T_{SW}, \mu_{SW}$.

5.3 Результаты расчета параметров волны Чепмена-Жуге в смеси газа и микрочастиц.

Влияние термодинамических параметров конденсированной фазы на параметры детонационной волны

Результаты расчетов для стехиометрической водородо-кислородной смеси с частицами W, Al_2O_3 и SiO_2 представлены на рис. 5.1 и 5.2. Энтальпия и теплоемкость конденсированной фазы определялись по справочникам [215-217, 210, 211]. Системы алгебраических уравнений (5.1)–(5.6) и (5.7)–(5.11) решались численно методом Ньютона. Аналогичные расчеты для смеси $CH_4 + 2O_2 + N_2$ с частицами Al_2O_3 , SiO_2 , KCl и WC представлены на рис. 5.3 и 5.4.

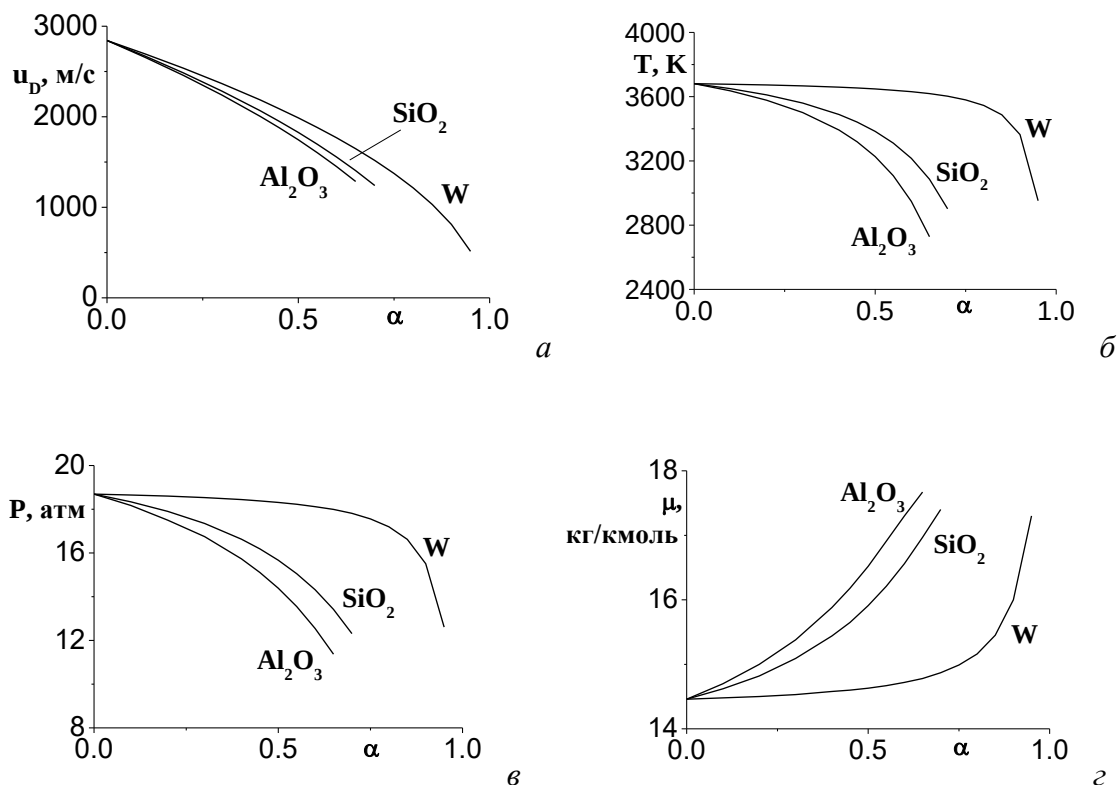


Рисунок 5.1. Скорость детонации и параметры в плоскости Ч.-Ж. Смесь $2H_2 + O_2$ + твердые частицы (Al_2O_3 , SiO_2 , W); $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 273$ К.

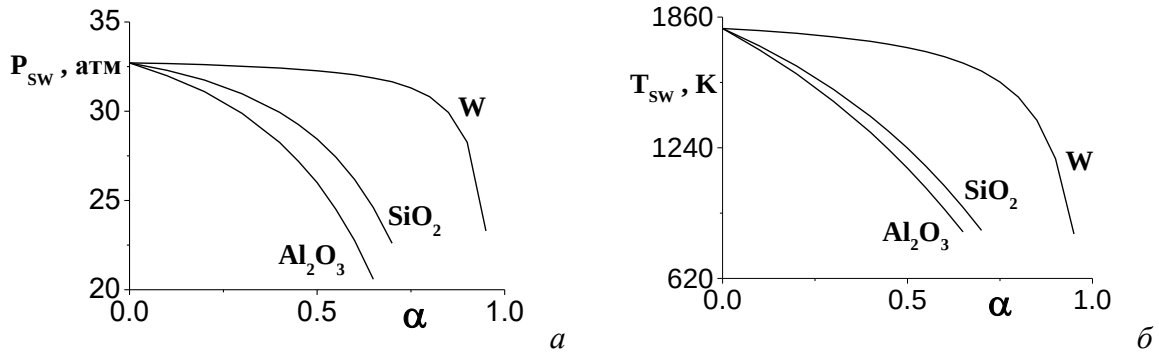


Рисунок 5.2. Параметры двухфазной смеси за передним ударным фронтом ДВ Чепмена-Жуге в зависимости от массовой доли конденсированной фазы для различного вида материалов частиц. Смесь $2H_2 + O_2$ + твердые частицы (Al_2O_3 , SiO_2 , W); $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 273$ К.

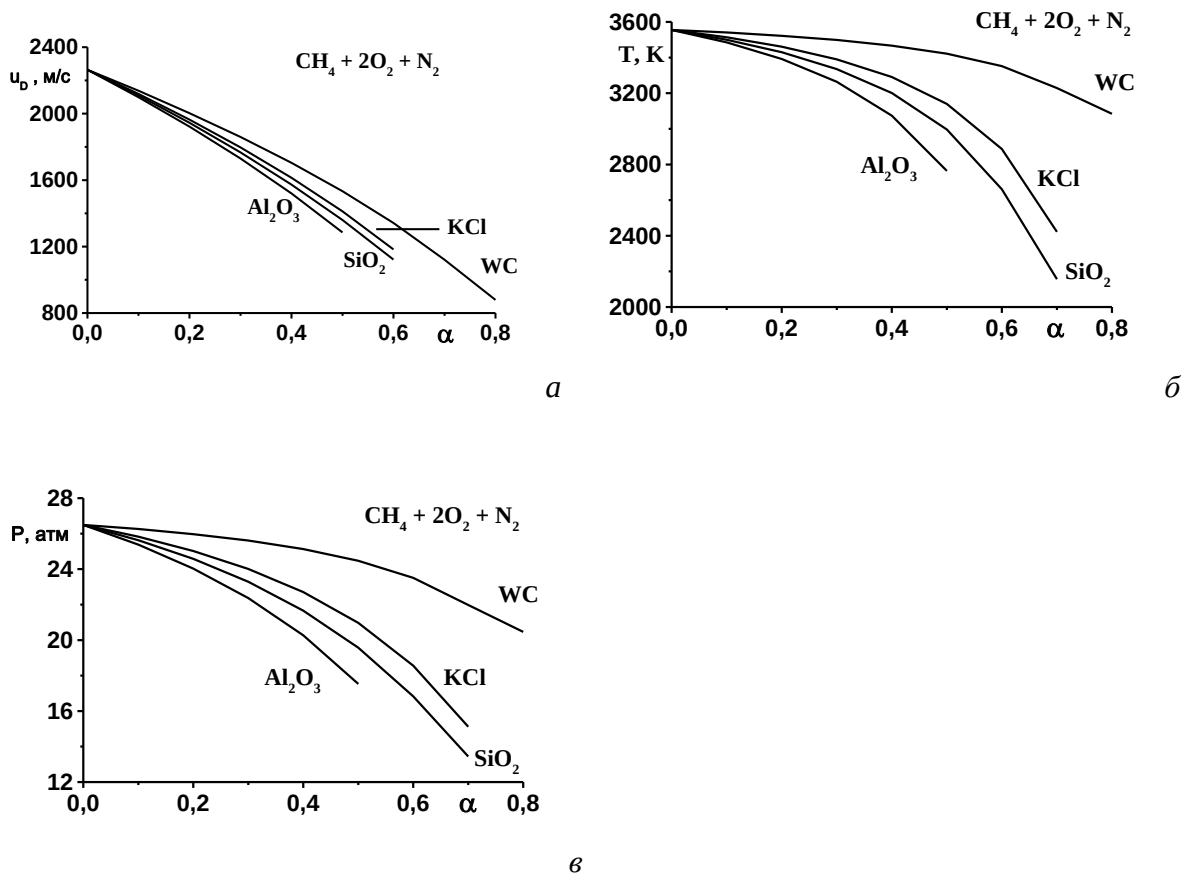


Рисунок 5.3. Скорость детонации и параметры двухфазной смеси в плоскости Ч.-Ж. в зависимости от массовой доли конденсированной фазы для различного вида материалов частиц. Смесь $CH_4 + 2O_2 + N_2$ + твердые частицы (Al_2O_3 , SiO_2 , KCl, WC); $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 273$ К.

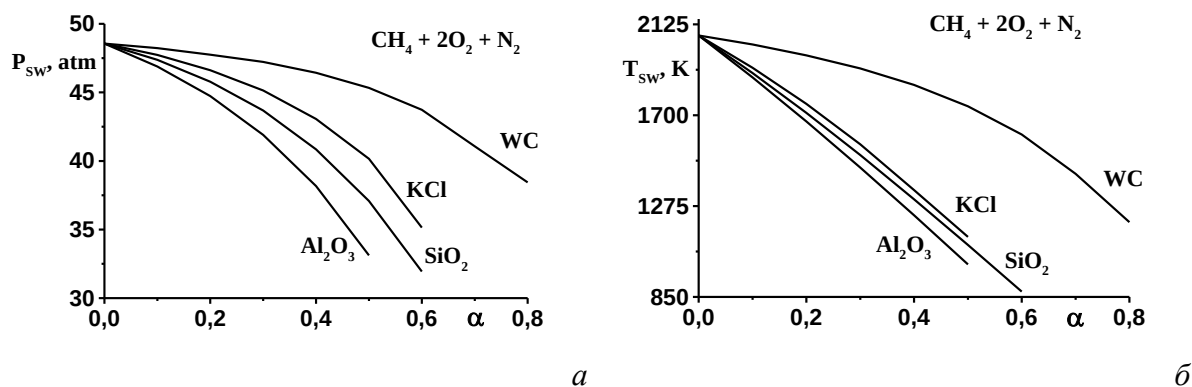


Рисунок 5.4. Параметры двухфазной смеси за передним ударным фронтом ДВ Чепмена-Жуге в зависимости от массовой доли конденсированной фазы для различного вида материалов частиц. Смесь $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + \text{N}_2$ + твердые частицы (Al_2O_3 , SiO_2 , KCl , WC). $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 273$ К.

Поскольку в рамках настоящей работы давлением насыщенных паров конденсированной фазы пренебрегается, расчет параметров волны Ч. – Ж. для рассматриваемой водородо-кислородной смеси с частицами SiO_2 является лишь качественным: давление насыщенных паров SiO_2 при температурах, соответствующих плоскости Ч. – Ж. (рис. 5.1б), достаточно велико (например, равно 1 атм уже при температуре 2500 К). В пике Неймана давлением насыщенных паров SiO_2 можно пренебречь (рис. 5.2б). Расчет параметров детонации в смесях с частицами Al_2O_3 является качественным при $\alpha < 0.5$. При таких концентрациях частиц давлением насыщенных паров по сравнению с давлением смеси пренебрегать нельзя (температура смеси в плоскости Ч. – Ж. при $\alpha = 0.5$ становится выше температуры 3250 К (рис. 5.1б), при которой давление насыщенных паров Al_2O_3 становится равным 1 атм и сравнимым по порядку величины с общим давлением смеси, равным 14.4 атм (рис. 5.1в)). Следует отметить, что для широкого диапазона смесей тяжелых углеводородов с воздухом температура газа даже без присутствия частиц меньше 3000 К [117, 118, 212] и давлением насыщенных паров Al_2O_3 в таких смесях можно пренебречь даже при малых концентрациях конденсированной фазы. Аналогичное замечание можно сделать и относительно давления насыщенных паров SiO_2 в далеких от стехиометрии газовых смесях [117, 118, 212].

Для лучшего понимания влияния конденсированной фазы на параметры детонации полезно отметить следующее. Молярная масса газа растет, если массовая доля частиц увеличивается (рис. 5.1г). В соответствии с Главой 1 настоящей Диссертации тепловой эффект химической реакции на единицу массы газа, отнесенный к 0 К (разница потенциальных химических энергий в начальном и текущем состоянии), равен $E \cdot \left(\frac{1}{\mu_0} - \frac{1}{\mu} \right)$. Таким образом, если массовая доля частиц в смеси увеличивается, возрастание потерь энергии на нагрев и ускорение

частиц частично демпфируется увеличением теплового эффекта химической реакции на единицу массы газа. Такой сдвиг химического равновесия находится в полном соответствии с принципом Ле Шателье. Отметим, что подобный демпфирующий эффект сдвига химического равновесия имеет место и в детонационных волнах в газочапельных смесях при увеличении массовой доли конденсированной фазы (см. нашу работу [3] и Главу 1 настоящей Диссертации). Тепловой эффект химической реакции увеличивается до полной рекомбинации газа. Молярная масса газа при этом будет равна своей максимально возможной величине $\mu_{\max}$, а тепловой эффект химической реакции на единицу массы газа будет максимальным и равным $E \cdot (\frac{1}{\mu_0} - \frac{1}{\mu_{\max}})$. Для стехиометрической водородо-кислородной смеси $\mu_{\max}$ равно 18 кг/кмоль.

Если массовая доля конденсированной фазы достаточно велика (значение $\mu_{\max} - \mu$ достаточно мало), демпфирующий эффект сдвига химического равновесия на параметры волны не играет существенной роли. Поэтому дальнейшее увеличение величины α ведет к резкому уменьшению скорости детонации (рис. 5.1а), давления и температуры в плоскости Чепмена – Жуге и в зоне индукции (рис. 5.1б, в и 5.2а, б). Аналогичные рассуждения о влиянии массовой доли частиц на параметры ДВ справедливы и для других смесей, в том числе представленных на рис. 5.3 и 5.4.

Потери энергии на нагрев частиц определяются соответствующим увеличением энтальпии конденсированной фазы, которое, в свою очередь, определяется интегралом от теплоемкости материала частиц по температуре и в случае плавления включает в себя также скрытую теплоту фазового перехода. Естественно, увеличение энтальпии при нагреве тем выше, чем выше теплоемкость материала частиц и, при наличии плавления, чем выше теплота фазового перехода. Вследствие большой теплоемкости увеличение энтальпии Al_2O_3 при нагреве до одной и той же температуры больше, чем соответствующее изменение энтальпии SiO_2 , W, WC и KCl [210, 211, 215-217]. В результате, как видно из рис. 5.1-5.4, параметры ДВ в смесях с SiO_2 , W, WC и KCl (то есть скорость волны, давление и температура позади переднего ударного фронта и в плоскости Ч. – Ж.) выше по сравнению с соответствующими параметрами смесей, содержащих частицы Al_2O_3 . Таким образом, из рассмотренных сортов частиц частицы Al_2O_3 наиболее эффективны для ослабления ДВ и, в конечном итоге (см. параграф 5.5) для ее подавления. Это, в свою очередь, означает, что суммарная масса частиц Al_2O_3 , которая должна быть инжескирована для ослабления и подавления детонации, меньше, чем аналогичная масса частиц SiO_2 , W, WC и KCl.

Дальнейшие результаты расчетов приведены для частиц SiO_2 , поскольку песок является вполне доступным материалом, а его эффективность при подавлении сравнима с Al_2O_3 , хотя и несколько ниже.

Результаты расчета параметров ДВ в стехиометрической метано-воздушной смеси с микрочастицами SiO_2 приведены на рис. 5.5, 5.6.

Результаты расчета параметров детонации в метано-воздушной смеси при вариации массовой доли конденсированной фазы и соотношения между горючим и окислителем представлены на рис. 5.7, 5.8. Видно, что увеличение массовой доли микрочастиц в смеси уменьшает скорость детонации, давление и температуру за передним ударным фронтом и в плоскости Ч.-Ж. Качественная зависимость этих величин от соотношения между горючим и окислителем при этом не меняется.

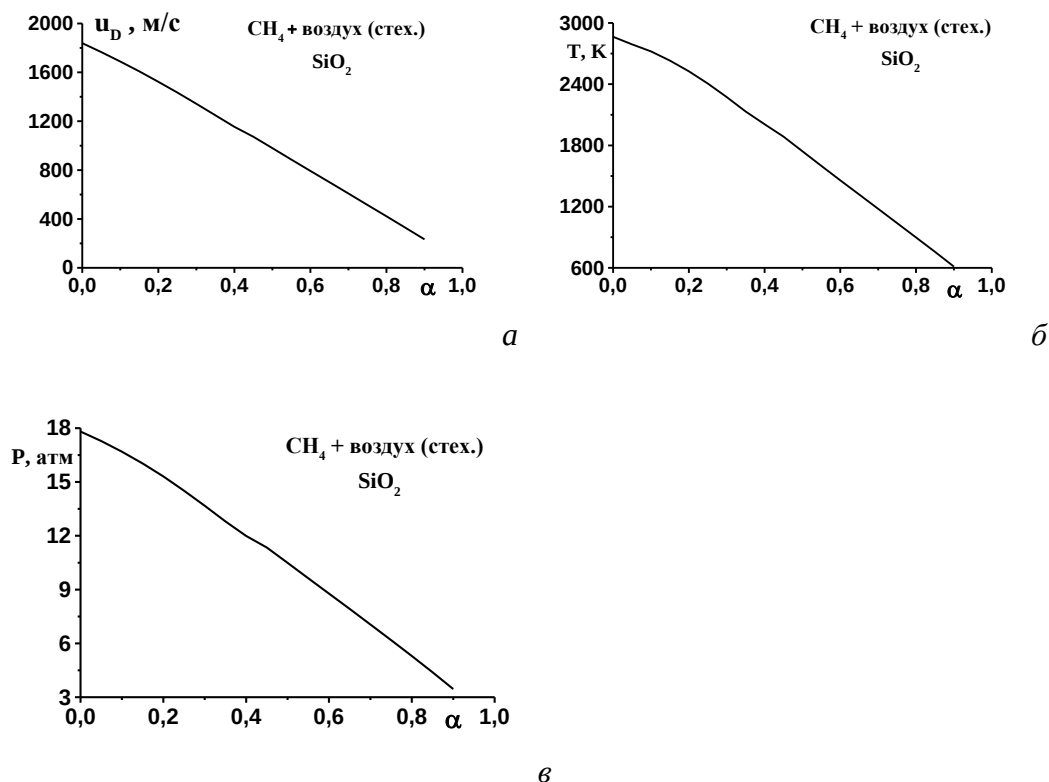


Рисунок 5.5. Зависимость параметров детонации Ч.-Ж. в двухфазной смеси $\text{CH}_4 + \text{воздух (стех.)} + \text{частицы SiO}_2$ от массовой доли конденсированной фазы. $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 273$ К.

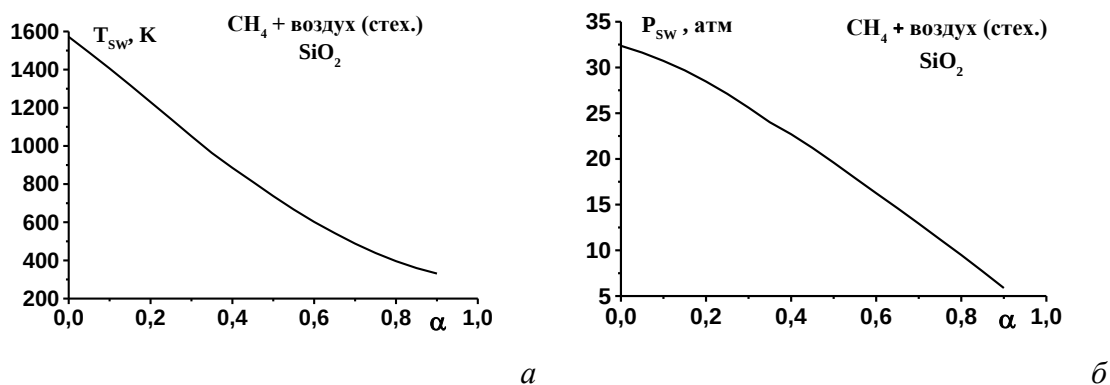
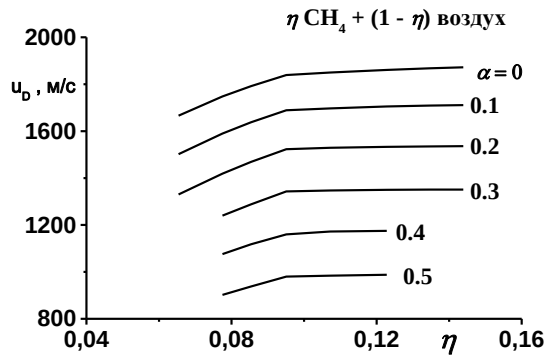
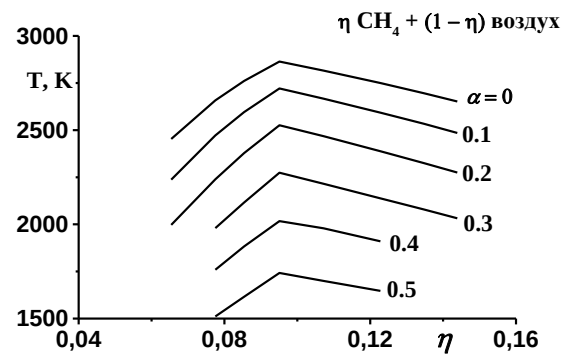


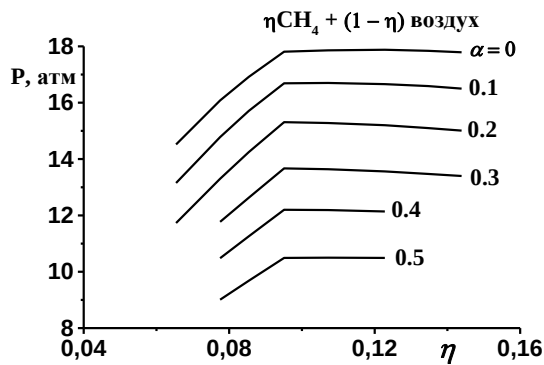
Рисунок 5.6. Зависимость параметров двухфазной смеси за передним ударным фронтом ДВ в смеси CH_4 + воздух (стех.) + частицы SiO_2 от массовой доли конденсированной фазы. $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 273$ К.



a

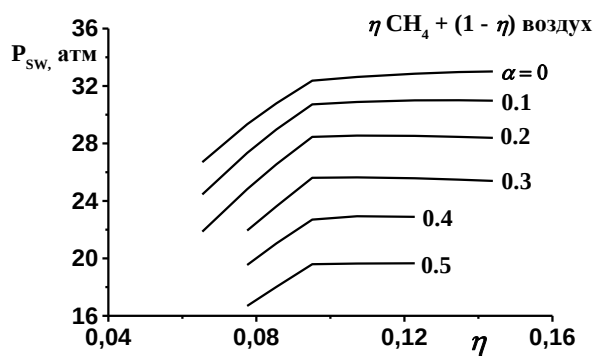


б

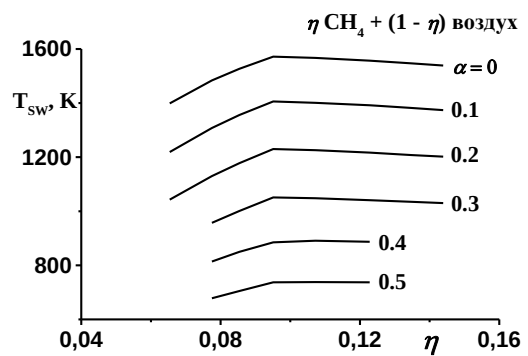


в

Рисунок 5.7. Скорость ДВ и параметры двухфазной смеси в плоскости Ч.-Ж в зависимости от начального состава газовой фазы и массовой доли частиц SiO_2 . Начальный состав газовой фазы: $\eta\text{CH}_4 + (1-\eta)$ воздух, стехиометрическому составу соответствует $\eta = 0.0951$. $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 293$ К.



a



б

Рисунок 5.8. Параметры ДВ за передним ударным фронтом в зависимости от начального состава газовой фазы и массовой доли частиц SiO_2 . Начальный состав газовой фазы: $\eta\text{CH}_4 + (1-\eta)$ воздух, стехиометрическому составу соответствует $\eta = 0.0951$. $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 293$ К.

5.4 Оценка размера ячейки детонационной волны в смеси газа с микрочастицами

Согласно модели Васильева – Николаева [183], продольный размер ячейки газовой детонации b_p зависит от скорости волны и параметров газа (давления и температуры) за передним ударным фронтом:

$$b_p = 4 \frac{E_a}{RT_{sw}} u_D \tau_{i_{sw}},$$

где $\tau_{i_{sw}}$ - величина периода индукции за передним ударным фронтом ДВ, вычисляемая по формуле

$$\tau_{i_{sw}} = A e^{E_a / RT_{sw}},$$

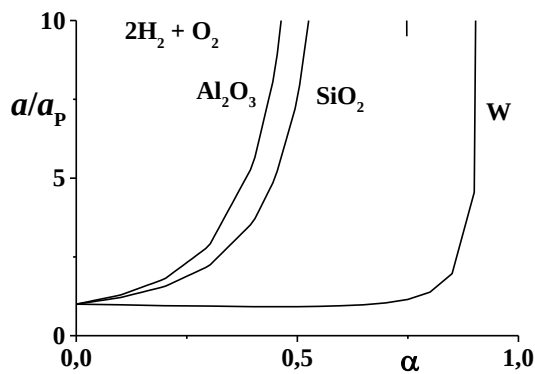
E_a - энергия активации. Предэкспоненциальный множитель A зависит от физико-химических параметров смеси (например, температуры и концентраций реагирующих компонент). Поскольку в данном параграфе будет идти речь только о физических оценках по порядку величины, будем полагать, что A зависит лишь от плотности газа: обратно пропорционально ей. Это вполне разумно, поскольку, например, для водородо-кислородных смесей, согласно [372], формула для расчета периода индукции содержит в знаменателе произведение квадратных корней от концентраций горючего и окислителя, каждая из которых пропорциональна плотности газа. Таким образом, знаменатель пропорционален плотности газа. Формула [221] для периода индукции метаносодержащих смесей содержит в знаменателе концентрацию кислорода, пропорциональную плотности газа. Поэтому и для этой смеси период индукции обратно пропорционален давлению.

Предположим, далее, что размер ячейки в смесях газа с частицами имеет ту же зависимость от параметров ДВ, что и размер ячейки в газовых смесях. Это означает, что формула для расчета размера ячейки газовой детонации, представленная выше, полагается справедливой и для рассматриваемых смесей газа с частицами. Поэтому получаем следующее соотношение для относительного продольного размера ячейки в смеси газа с химически инертными микрочастицами:

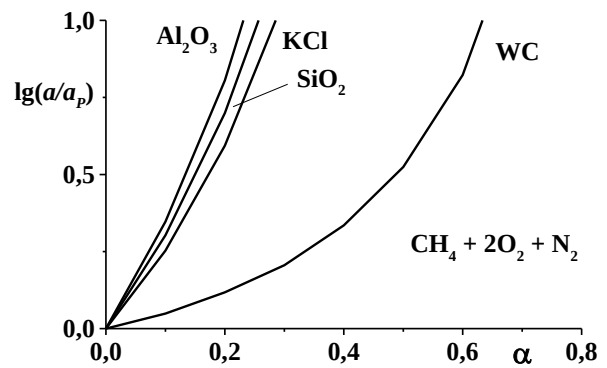
$$\frac{b}{b_p} = \frac{u_D}{u_{D_p}} \cdot \frac{\rho_{SW_p}}{\rho_{SW}} \cdot \frac{T_{SW_p}}{T_{SW}} \cdot e^{E_a \cdot \left(\frac{1}{T_{SW}} - \frac{1}{T_{SW_p}} \right)},$$

где b – продольный размер ячейки в смеси газа с частицами. В этой формуле параметрам волны в газе без частиц соответствует индекс “P”. Пусть, далее, относительный поперечный размер ячейки $\frac{a}{a_p}$ равен ее относительному продольному размеру: $\frac{a}{a_p} = \frac{b}{b_p}$, где a и a_p – поперечные размеры детонационной ячейки в газе с частицами и без них.

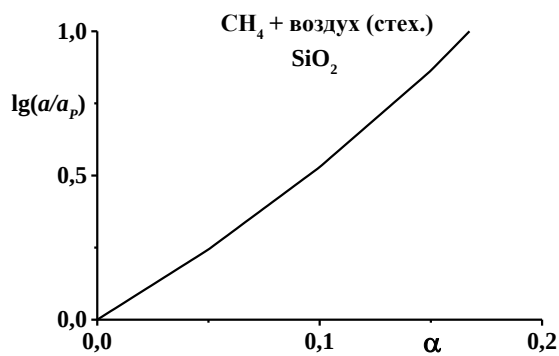
Результаты расчетов величины $\frac{a}{a_p}$ представлены на рис. 5.9. В расчетах использованы соответствующие параметры ДВ из рис. 5.1–5.8. Энергии активации для водородо- и метаносодержащих смесей полагались равными 18100 кал/моль [372] и 33200 кал/моль [221] соответственно. Оценки сделаны для концентраций частиц, обеспечивающих относительно небольшой (вплоть до десятикратного) рост относительного размера ячейки. Поскольку при достаточно больших концентрациях частиц, имеющих ненулевые размеры, механизм воспламенения газа будет связан не поперечными волнами, а с “горячими” точками, связанными с торможением потока на частицах.



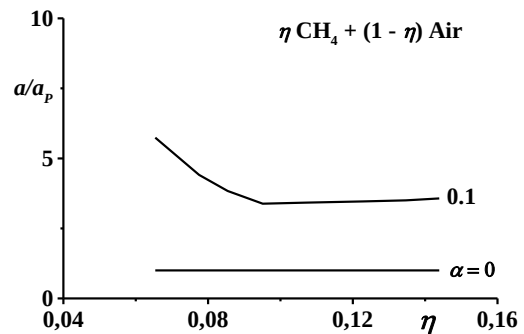
a



б



в



г

Рисунок 5.9. Зависимость относительного размера ячейки в зависимости от массовой доли конденсированной фазы.

a: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{твердые частицы (Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{W})$; *b*: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{твердые частицы (Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{KCl, WC})$; *в*: $\text{CH}_4 + \text{воздух (стех.)} + \text{частицы SiO}_2$; *г*: $\eta\text{CH}_4 + (1-\eta)\text{воздух} + \text{частицы SiO}_2$ (стехиометрическому составу соответствует $\eta = 0.0951$). $P_0 = 1 \text{ атм}$, $T_0 = 273 \text{ К}$.

5.5 Критерии подавления волны. Расчет минимальной концентрации частиц, достаточной для подавления. Влияние термодинамических параметров частиц на подавление детонации

Будем использовать несколько критериев подавления газовой детонации.

В качестве одного из них можно принять следующее условие: температура двухфазной смеси за передним ударным фронтом T_{sw} равна температуре самовоспламенения газа T_{ce} :

$$T_{sw} = T_{ce}. \quad (5.14)$$

Если T_{sw} меньше температуры самовоспламенения, передний ударный фронт ДВ уже не может инициировать химическую реакцию, и распространение ДВ становится невозможным. Будем называть рассматриваемый критерий подавления газовой детонации первым критерием подавления волны.

Применим данный критерий гашения ДВ к стехиометрической метано-воздушной смеси с микрочастицами SiO_2 . Воспользуемся результатами расчета параметров ДВ, приведенными на рис. 5.5, 5.6. Температура самовоспламенения рассматриваемой смеси равна 810 К [218]. Из рис. 5.6а видно, что минимальная массовая доля частиц в газе, при которых температура за передним ударным фронтом становится ниже температуры самовоспламенения, равна 0.4. Соответствующая объемная плотность частиц равна $0.67\rho_0$, т.е. 0.8 кг/м^3 .

Используем еще один критерий подавления (А.А. Васильев, частное сообщение), основанный на следующем. Формально, в рамках предложенной в данной Главе модели ДВ, расчет можно производить при столь больших концентрациях частиц, при которых скорость волны уменьшается вплоть до звуковых скоростей (для этого полагаем, что воспламенение происходит при любой температуре за передним фронтом). Естественно, столь низкие скорости ДВ в реальности не реализуются. Итак, будем полагать, что подавление ДВ наступает при такой концентрации частиц, при которой скорость ДВ, рассчитанная в рамках предложенной модели, близка к звуковой (температура смеси за передним ударным фронтом при этом близка к

комнатной). С одной стороны, это заведомо гарантирует невозможность распространения как ДВ, так и волны горения, поскольку столь низкая температура исключает всякую химическую реакцию в среде. С другой стороны, это исключает и существование хоть сколько-либо интенсивных ударных волн, отражение которых от жесткой стенки могло бы вызвать инициирование химической реакции. Будем называть рассматриваемый критерий вторым критерием подавления ДВ. Как следует из рис. 5.5а, для стехиометрической метано-воздушной смеси рассматриваемому критерию соответствует массовая доля микрочастиц песка, приблизительно равная 0.9. Объемная плотность конденсированной фазы при этом равна ρ_0 , т.е. 10.4 кг/м^3 .

Предложим еще один (третий) критерий гашения ДВ. Хорошо известно, что ДВ может распространяться в многофронтном, спиновом, галопирующем и низкоскоростном режимах (см. например [183]). Процесс с двумя встречными поперечными волнами, сталкивающимися в диаметрально противоположных точках боковой поверхности трубы, называется двухголовым спином. Условие его существования имеет вид [183]: $a_p = \pi D$, где D – диаметр трубы. При приблизительно вдвое меньшем диаметре ($a_p = 2\pi D$) реализуется одноголовый спин. Для ряда смесей предельным является галопирующий режим, распространяющийся в канале с диаметром приблизительно в 1,5 раза меньшем, чем спин [183]:

$$a_p = 3\pi D \quad (5.15).$$

Дальнейшее уменьшение диаметра канала может приводить и к низкоскоростным режимам распространения ДВ (следует отметить, что для доказательства самоподдерживающегося характера низкоскоростной детонации все еще требуются дополнительные исследования [183]). В качестве критерия подавления будем использовать условие (5.15). То есть будем полагать, что концентрация микрочастиц достаточно велика, чтобы увеличить размер детонационной ячейки до величины, при которой галопирующий (и, соответственно, многофронтный и спиновый) режим распространения волны становится невозможным. Естественно, такой критерий подавления ДВ обеспечивает невозможность распространения галопирующего ДВ внутри облака микрочастиц, но совершенно не гарантирует “полное” подавление детонации (т.е. не гарантирует невозможность возникновения детонации позади облака). Использование данного критерия даст минимальную критическую величину концентрации частиц по сравнению с двумя другими критериями подавления ДВ, используемыми в настоящей Главе Диссертации.

Для того, чтобы в рамках предлагаемого критерия рассчитать минимально необходимую концентрацию микрочастиц, обеспечивающую подавление ДВ, необходимо выполнить

следующую последовательность действий. Сначала из уравнения (5.15) должна быть определена величина a . Затем надо рассчитать величину a/a_p (размер ячейки в газе без частиц a_p полагается известным). После этого соответствующая величина α может быть получена из зависимости величины a/a_p от α , например, по рис. 5.9а-в.

Отметим, что использованные выше формулы для оценки размеров детонационных ячеек относятся к достаточно “широким” трубам, поперечный размер внутреннего канала которых существенно превосходит поперечный размер ячеек. При приближении к критическим режимам распространения волны (“узкие” трубы, в которых поперечный размер ячейки сравним или больше диаметра трубы) поперечный размер детонационной структуры существенно увеличивается [183]. Подобный эффект в рамках данной Главы не учитывается.

В параграфе 5.3 сделан вывод о том, что для ослабления ДВ наиболее эффективны частицы с наибольшей теплоемкостью, и, при наличии плавления, наибольшей теплотой фазового перехода. В соответствии с используемыми в данной параграфе критериями, нетрудно видеть, что и для подавления ДВ наиболее эффективны частицы с наибольшей величиной внутренней энергии (т.е. частицы с наибольшей теплоемкостью, и, при наличии плавления, наибольшей теплотой фазового перехода).

5.6 Сравнение результатов расчетов с представленными в литературе экспериментальными и расчетными данными

Сравнивая результаты проведенных в данной Главе расчетов с экспериментом, следует иметь в виду несколько обстоятельств.

В рамках нашей модели подавления ДВ полагалось, что частицы распределены по пространству равномерно. Напротив, в экспериментах А.В. Пинаева с коллегами [358-360] показано, что создание пылевого облака с равномерным пространственным распределением частиц представляет собой трудноразрешимую задачу. Представленные в литературе эксперименты [329-335] проводились без тщательного контроля за пространственным градиентом частиц в облаке. В соответствии с [358-360] следует полагать, что они выполнены при неравномерном распределении частиц в пространстве. Это является дополнительным препятствием для верификации соответствующих теоретических моделей подавления ДВ. Кроме того, рассматриваемые эксперименты [358-360] являются, по-видимому, единственными, где факт полного подавления ДВ облаком частиц надежно контролировался. В остальных описанных в литературе экспериментах невозможность возобновления ДВ за облаком частиц не гарантирована.

Кроме того, в работах [358-360] показано, что вблизи своих пределов распространения (т.е. при достаточно больших концентрациях частиц) детонационная волна распространяется не

по “классическому” ударно-волновому механизму, а посредством поджигания свежей смеси турбулентными струями горячих продуктов реакции. Представленная же в данной Главе модель наличие подобных струй на пределах распространения волны не учитывает.

Если частицы имеют относительно большой размер, газ и конденсированная фаза не будут находиться в тепловом и механическом равновесии внутри зоны реакции ДВ [209]. Таким образом, потери энергии на нагрев и ускорение частиц будут меньше, чем в случае мелких частиц, а параметры волны, соответственно, выше. Поэтому эффективность подавления ДВ будет меньше и масса конденсированной фазы, необходимой для гашения волны, будет больше, чем соответствующая величина, рассчитанная в рамках предлагаемой в настоящей работе модели подавления ДВ. Для увеличения эффективности подавления детонации желательно использовать настолько малые частицы, насколько это возможно.

Таким образом, приведенные выше обстоятельства могут вносить дополнительное отклонение полученных в данной Главе результатов с экспериментом. Перейдем непосредственно к верификации предложенной модели подавления ДВ по результатам представленных в литературе экспериментальных работ.

В параграфах 5.3 и 5.5 сделан вывод о том, что для ослабления и подавления волны газовой детонации наиболее эффективны частицы с наибольшей величиной внутренней энергии (т.е. частицы с наибольшей теплоемкостью, и, при наличии плавления, наибольшей теплотой фазового перехода).

Экспериментальное подтверждение справедливости данного вывода можно обнаружить в работах [329, 330], в которых с некоторым удивлением констатируется, что частицы песка, обладающие низкой химической активностью, тем не менее, относятся к числу наиболее эффективных (среди исследованных частиц) для подавления ДВ. В свете приводимых в данной Главе Диссертации результатов это не удивительно, поскольку для ослабления и подавления ДВ важны потери энергии на нагрев и разгон частиц, а среди исследованных материалов увеличение внутренней энергии SiO_2 при его нагреве до определенной температуры является одним из самых высоких. Естественно, определенную роль в ослаблении и подавлении ДВ играет и ингибирующее влияние частиц на химические процессы в ДВ, которое в рамках данной Главы не рассматривается.

В работах [331, 332] измерены пределы существования ДВ по концентрации частиц в зависимости от химического состава газовой смеси. График зависимости пределов в координатах: мольная доля горючего (абсцисса) – концентрация частиц (ордината) имеет вид слегка деформированной полуокружности с горизонтальным основанием, соответствующем нулевой концентрации конденсированной фазы (т.е. совпадающим с осью абсцисс). Вершина пирамиды соответствует такой концентрации горючего в газовой фазе, при которой может

существовать ДВ в смеси с максимально возможной концентрацией частиц. Нами была построена область существования ДВ для метано-кислородной смеси с использованием третьего критерия подавления ДВ для спинового режима распространения волны (рис. 5.10). Видно, что имеется хорошее качественное согласие с соответствующими экспериментальными кривыми, полученными в [331, 332] для метано-воздушных смесей с частицами SiC размером в десятки и сотни микрон. Кривая на рис. 5.10 соответствует несколько переобогащенной по сравнению со стехиометрией смеси. Это, отчасти, связано с тем, что мы использовали расчетную величину детонационной ячейки $a(\eta)$ в газе без частиц из работы [200], где она имеет минимум в смеси, слегка переобогащенной горючим по сравнению со стехиометрией. Из рис. 5.7, 5.8 видно, что кривая, подобная рис. 5.10, может быть получена и с использованием первого критерия подавления ДВ. Но максимум кривой будет соответствовать стехиометрии.

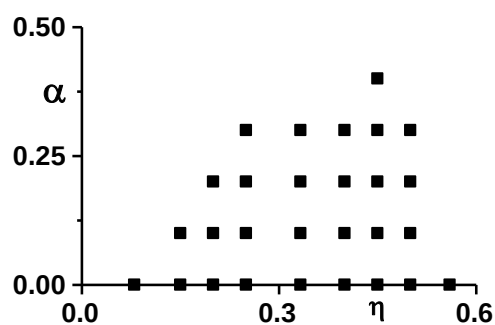


Рисунок 5.10. Область существования ДВ в смеси $\eta\text{CH}_4 + (1-\eta)\text{O}_2$ в зависимости от массовой доли частиц SiO_2 ; $D = 16.4$ мм, $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 298$ К. Черные квадраты соответствуют параметрам, при которых возможно распространение самоподдерживающейся волны.

По предложенной выше модели ДВ с микрочастицами рассчитаны параметры волны Ч.-Ж. в газовой смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + \text{N}_2$ с микрочастицами SiO_2 не только при нормальном, но и пониженном (0.1 атм) начальном давлении (рис. 5.11, 5.12). Это позволило сравнить результаты расчета по подавлению ДВ с соответствующими результатами, полученными в работах [329, 330] при атмосферном давлении и [358-360] при $P_0 = 0.1$ атм. Известно (см., например, [117]), что параметры газовой детонации слабо зависят от начального давления. Причем чем больше начальное давление, тем выше скорость волны, а так же давление и температура в пике Неймана и в плоскости Ч.-Ж. Но, как видно из рис. 5.10 и 5.11, начиная уже с $\alpha = 0.6$ и выше рассматриваемые параметры волны при $P_0 = 1$ атм и $P_0 = 0.1$ атм практически совпадают. Из рис. 5.11а следует, что температура за передним ударным фронтом ДВ становится равной температуре самовоспламенения (первый критерий подавления) при $\alpha = 0.6$. Что соответствует

объемной плотности частиц ρ_C , равной $1.5\rho_0$, т.е. 0.165 кг/м^3 при $P_0 = 0.1 \text{ атм}$ и 1.65 кг/м^3 при $P_0 = 1 \text{ атм}$ (ρ_0 равна 1.1 кг/м^3 и 0.11 кг/м^3 при P_0 , равном 1 атм и 0.1 атм соответственно). Если для рассматриваемой смеси использовать второй критерий подавления, то получим $\alpha = 0.9$, $\rho_C = 9\rho_0$, т.е. 0.99 кг/м^3 при $P_0 = 0.1 \text{ атм}$ и 9.9 кг/м^3 при $P_0 = 1 \text{ атм}$. Для расчета подавления по третьему критерию примем во внимание, что в экспериментах [358-360] $D = 70 \text{ мм}$, а в экспериментах [329, 330] $D = 16.5 \text{ мм}$. Размер детонационной ячейки в рассматриваемой газовой смеси при $P_0 = 1 \text{ атм}$ равен 5.2 мм [373] (и, соответственно, 52 мм при $P_0 = 0.1 \text{ атм}$, поскольку размер ячейки обратно пропорционален начальному давлению [183]). Тогда по третьему пределу подавления получим: $\alpha = 0.28$, $\rho_C = 0.39\rho_0 = 0.043 \text{ кг/м}^3$ ($D = 70 \text{ мм}$, $P_0 = 0.1 \text{ атм}$, $a/a_p = 12.68$) и $\alpha = 0.34$, $\rho_C = 0.51\rho_0 = 0.56 \text{ кг/м}^3$ ($D = 16.5 \text{ мм}$, $P_0 = 1 \text{ атм}$, $a/a_p = 29.7$). Суммируем полученные в расчетах результаты и данные [329, 330, 358-360] в Таблице 5.1.

Таблица 5.1. Результаты расчетов и экспериментальные данные для смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + \text{N}_2$ с микрочастицами SiO_2 при $P_0 = 0.1 \text{ атм}$ и $P_0 = 1 \text{ атм}$.

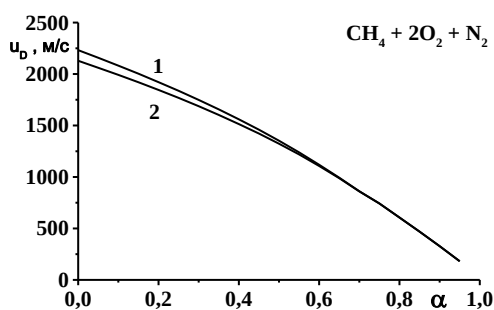
Параметры расчетов и экспериментов	ρ_C , кг/м^3 ($P_0 = 0.1 \text{ атм}$)	ρ_C , кг/м^3 ($P_0 = 1 \text{ атм}$)
Расчет (первый критерий подавления)	0.165	1.65
Расчет (второй критерий подавления)	0.99	9.9
Расчет (третий критерий подавления)		
$D = 70 \text{ мм}$	0.043	
$D = 16.4 \text{ мм}$		0.56
Эксперимент [358-360] $D = 70 \text{ мм}$, размер частиц $90 \div 120 \text{ мкм}$	$2 \div 2.5$	
Эксперимент [329, 330] $D = 16.5 \text{ мм}$, размер частиц $10 \div 20 \text{ мкм}$		4.2
$D = 16.5 \text{ мм}$, размер частиц $5 \div 10 \text{ мкм}$		2.2

Как видно из таблицы, при $P_0 = 0.1 \text{ атм}$ результаты расчета ρ_C с использованием второго критерия подавления удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным [358-360], отличаясь от них в меньшую сторону в $2 \div 2.5$ раза, что неудивительно, принимая во внимание замечания, приведенные в начале данного параграфа (в том числе связанные с конечным размером частиц). Результаты расчета ρ_C по первому критерию отличаются от эксперимента [358-360] в меньшую сторону на порядок. Использование третьего критерия подавления для

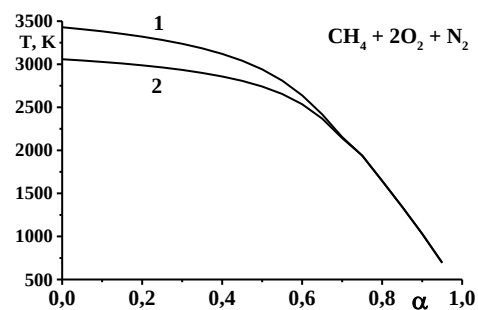
рассматриваемого диаметра смеси проблематично, поскольку в результате получаются сильно заниженные (в $50\div 60$ раз) по сравнению с экспериментом значения ρ_C . Столь сильное расхождение с экспериментом расчета по третьему критерию подавления может объясняться (наряду с замечаниями, приведенными в начале данного параграфа) тем обстоятельством, что в эксперименте достигалось полное подавление детонации, в то время как третий критерий подавления обеспечивает невозможность галопирующего режима распространения волны, но не гарантирует прекращения горения и последующего перехода горения в детонацию. Еще одна возможная причина несоответствия расчета, основанного на третьем пределе, с экспериментом состоит в том, что, как отмечено выше, третий предел имеет смысл при значениях a/a_P , ненамного превышающих единицу, в то время как в рассматриваемом примере $a/a_P = 12.68 \gg 1$.

При $P_0 = 1$ атм экспериментальные данные находятся между расчетными результатами, полученными по первому и второму критериям подавления. Результат расчета по первому критерию подавления близок к экспериментальному результату для более мелких частиц, отличаясь от него в меньшую сторону лишь в 1.3 раза. Для более крупных частиц экспериментальное значение равноотстоит от расчетных результатов, полученных по первому и второму критериям подавления, отличаясь от них приблизительно в 2.5 раза. Третий критерий подавления дает заниженное в 3.9 раз значение ρ_C по сравнению с экспериментом для более мелких частиц. Таким образом, в этом случае расчетные результаты, основанные на первом, втором и отчасти третьем критериях, удовлетворительно коррелируют с экспериментом.

Суммируя сведения, приведенные в Таблице 1, можно сделать вывод о том, что полному гашению ДВ наилучшим образом соответствует расчет по второму критерию подавления. Расчет простого (не полного) гашения волны предпочтительнее проводить по первому и третьему критериям подавления.



a



b

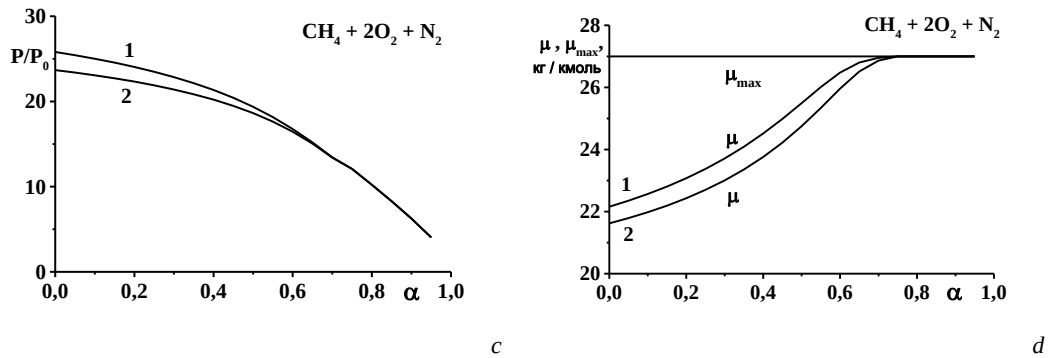


Рисунок 5.11. Параметры волны Ч.-Ж. в газовой смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + \text{N}_2$ с химически инертными микрочастицами SiO_2 . $T_0 = 293$ K, $P_0 = 1$ атм (кривые 1) и $P_0 = 0.1$ атм (кривые 2).

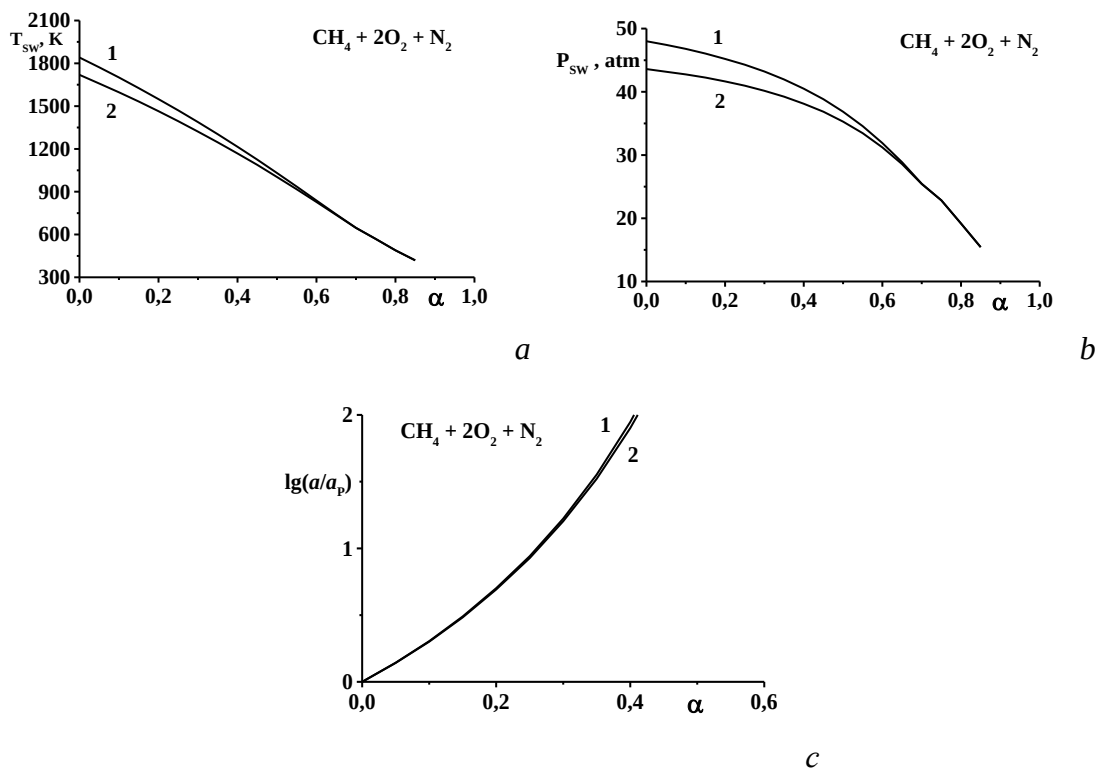


Рисунок 5.12. Параметры пика Неймана в газовой смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + \text{N}_2$ с химически инертными микрочастицами SiO_2 . $T_0 = 293$ K, $P_0 = 1$ атм (кривые 1) и $P_0 = 0.1$ атм (кривые 2).

Наконец, сравним результаты, полученные в данной Главе, с результатами расчетов [362-364], выполненных позже наших расчетов. Заметим, что в рамках [362-364] предел распространения ДВ соответствовал распаду ДВ на затухающую замороженную ударную волну и затухающую волну воспламенения и горения, не способную вызвать самовоспламенение свежей смеси. Фактически, этот критерий подавления соответствует используемому нами первому критерию подавления ДВ (равенству температуры за фронтом волны Ч.-Ж. температуре самовоспламенения, что делает невозможным индукционный механизм

распространения ДВ). Соответственно, и полученные в расчетах [362-364] минимальные концентрации частиц, обеспечивающие подавление ДВ должны быть близки соответствующим результатам, полученным нами. Действительно, в [364] получено, что на пределе распространения ДВ массовая доля частиц SiO_2 в стехиометрической водородо-кислородной смеси равна $\alpha = 0.73$ и $\rho_c = 1.33 \text{ кг/м}^3$ (частицы размером 10 мкм). Как следует из рис. 5.2б, на пределе распространения ДВ, рассчитанной по первому критерию подавления, $\alpha = 0.71$ и $\rho_c = 1.19 \text{ кг/м}^3$ (температура самовоспламенения водорода принималась равной 833 К [218]). Видно, что соответствие расчетов [362-364] нашим расчетам вполне удовлетворительное.

5.7 Обобщение алгоритма расчета параметров волны Чепмена-Жуге на смеси взрывчатого газа с химически инертными микрочастицами и частицами угля

Предложенный выше алгоритм расчета параметров волны Ч.-Ж. в смеси газа с химически инертными микрочастицами легко обобщается на случай добавления в такие смеси частиц угля, если предположить их полное выгорание в зоне реакции ДВ. Частицы угля полагаются равномерно распределенными по пространству, их объемная доля в смеси полагается пренебрежимо малой.

Для рассматриваемого обобщения алгоритма расчета параметров волны Ч.-Ж. необходимо в дополнение к массовой доле α химически инертных микрочастиц необходимо ввести массовую долю частиц угля $\hat{\alpha}$. Тогда левые части уравнений (5.2), (5.3) и уравнения (5.4)-(5.6) останутся без изменения. Изменяются лишь правые части уравнений (5.1), (5.2), (5.3) на выражения

$$\frac{1}{1-\alpha-\hat{\alpha}} \rho_0 u_D,$$

$$P_0 + \frac{1}{1-\alpha-\hat{\alpha}} \rho_0 u_D^2$$

и

$$\rho_0 u_D \left(U_0 + \frac{P_0}{\rho_0} + \frac{u_D^2}{2} \right) + \frac{\alpha}{1-\alpha-\hat{\alpha}} \rho_0 u_D \left(H^c(T_0) + \frac{u_D^2}{2} \right) + \frac{\hat{\alpha}}{1-\alpha-\hat{\alpha}} \rho_0 u_D \left(\hat{H}(T_0) + \frac{u_D^2}{2} \right)$$

соответственно. Здесь $\hat{H}$ - удельная энтальпия угля, термодинамическую часть которой можно взять из соответствующих справочников, а ее химическая часть, в соответствии с предложенной нами моделью химического равновесия (см. Главу 1 настоящей Диссертации), равна энергии диссоциации молекулы СО на атомы [198].

5.8 Моделирование отражения детонационных волн от жесткой стенки в смесях реагирующего газа с химически инертными микрочастицами

Сделаем расчет $D \rightarrow D$ отражения детонационной волны в смеси газа с химически инертными микрочастицами. Задачу будем решать в рамках следующего сценария (рис. 5.13). Стационарная одномерная ДВ с постоянными по пространству параметрами потока за передним фронтом распространяется по смеси газа с микрочастицами и падает на жесткую стенку, перпендикулярную направлению распространения волны. Потери в боковые стенки трубы не учитываются. Скорость падающей волны равна скорости волны Ч.-Ж. Параметры потока за фронтом падающей волны равны соответствующим параметрам волны Ч.-Ж в звуковой плоскости. В результате отражения волны от стенки образуется отраженная одномерная волна,двигающаяся в обратном направлении. Параметры потока за фронтом отраженной волны постоянны по пространству, а газ находится в состоянии химического равновесия.

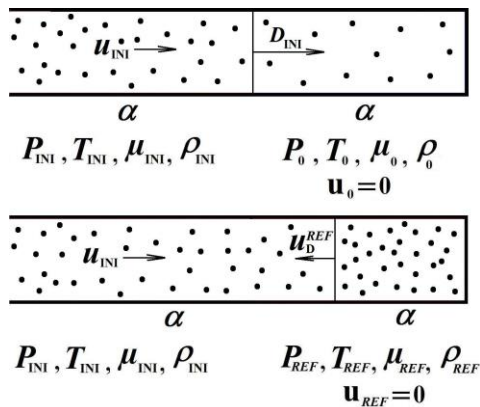


Рисунок 5.13. Схема отражения детонационной волны от жесткой стенки в смеси газа с химически инертными микрочастицами. D_{INI} , u_D^{REF} - скорость падающей и отраженной ДВ; u_{INI} - скорость газа в падающей ДВ в лабораторной системе координат.

Рассматриваемый детонационный процесс будем описывать в рамках предположений выше модели. Частицы достаточно малы (микрочастицы), вследствие чего они находятся в механическом и тепловом равновесии с газом. Частицы несжимаемы, химически инертны и не дают вклада в давление. Суммарный объем частиц пренебрежимо мал ($\rho_C = \alpha / (1 - \alpha) \rho$). Вклад частиц в давление, парциальное давление паров конденсированной фазы и давление ее насыщенных паров не учитываются.

При расчете отражения ДВ массовая доля частиц полагается заданной. Параметры падающей ДВ считаются известными. Они рассчитываются по предложенной выше модели.

Таким образом, система алгебраических уравнений для расчета параметров отраженной волны может быть записана в виде:

$$\rho_{INI}(u_D^{REF} + u_{INI}) = \rho_{REF} u_D^{REF}, \quad (5.16)$$

$$P_{INI} + \frac{1}{1-\alpha} \rho_{INI} (u_D^{REF} + u_{INI})^2 = P_{REF} + \frac{1}{1-\alpha} \rho_{REF} (u_D^{REF})^2, \quad (5.17)$$

$$\begin{aligned} & \rho_{INI} (u_D^{REF} + u_{INI}) (U(T_{INI}, \mu_{INI}) + \frac{P_{INI}}{\rho_{INI}} + \frac{(u_D^{REF} + u_{INI})^2}{2}) + \frac{\alpha}{1-\alpha} \rho_{INI} (u_D^{REF} + u_{INI}) \times \\ & \times (H^C(T_{INI}) + \frac{(u_D^{REF} + u_{INI})^2}{2}) = \rho_{REF} u_D^{REF} (U(T_{REF}, \mu_{REF}) + \frac{P_{REF}}{\rho_{REF}} + \frac{(u_D^{REF})^2}{2}) + \\ & + \frac{\alpha}{1-\alpha} \rho_{REF} u_D^{REF} (H^C(T_{REF}) + \frac{(u_D^{REF})^2}{2}), \end{aligned} \quad (5.18)$$

$$\frac{P_{REF}}{\rho_{REF}} = \frac{RT_{REF}}{\mu_{REF}}, \quad (5.19)$$

$$\frac{\rho_{REF}}{\mu_{REF}} \left(1 - \frac{\mu_{REF}}{\mu_{max}}\right)^2 \exp(E / RT_{REF}) / \left(\frac{\mu_{REF}}{\mu_{min}} - 1\right) = \frac{AT_{REF}^{3/4}}{4K_+} (1 - \exp(-\Theta / T_{REF}))^{3/2}. \quad (5.20)$$

$$u_{REF} = 0 \quad (5.21)$$

Уравнения (5.16 – 5.18) являются законами сохранения массы, импульса и энергии, записанными в системе координат, связанной с фронтом волны. Формула (5.19) представляет собой уравнение состояния идеального газа. Формула (5.20) описывает состояние химического равновесия (см. [126] и модель НЗ+, представленную в Главе 1). Уравнение (5.21) - это условие того, что за отраженной волной скорость смеси в лабораторной системе координат равна нулю. Величины $H^C(T_{INI})$ и $H^C(T_{REF})$ – энтальпии конденсированной фазы при $T = T_{INI}$ и $T = T_{REF}$. Отметим, что зависимость $H^C(T)$ учитывает теплоемкость частицы, а при наличии плавления – и теплоту фазового перехода конденсированной фазы. Внутренние энергии газа $U(T_{INI}, \mu_{INI})$ и $U(T_{REF}, \mu_{REF})$ могут быть рассчитаны по формуле (5.7) при $T = T_{INI}$, $\mu = \mu_{INI}$ и $T = T_{REF}$, $\mu = \mu_{REF}$ соответственно. Таким образом, число неизвестных равно числу уравнений и рассматриваемая система замкнута. Алгоритм вычисления констант E , μ_a , μ_{min} , μ_{max} , θ , A , K_+ описан в Главе 1.

Отметим, что при $\alpha = 0$ система уравнений (5.16)-(5.21) переходит в систему уравнений, которая была успешно использована нами ранее в [32] для расчета $D \rightarrow D$ отражения в газовых смесях.

Результаты расчета $D \rightarrow D$ отражения в смеси $0.1C_6H_{12} + 0.9O_2$ с частицами Al_2O_3 при $P_0 = 1$ атм и $T_0 = 293$ К представлены на рис. 5.14. Энтальпия конденсированной фазы определялись по справочникам [215-217, 210, 211]. Видно, что при достаточной массовой концентрации частицы могут существенно уменьшить параметры отраженной волны (скорость, давление и температуру) и тем самым существенно ослаблять соответствующие взрывные нагрузки. Например, как видно из рис. 5.14б, если массовая доля частиц увеличивается от 0 до 0.675, температура за отраженной волной уменьшается в 1.67 раза. Ослабление давления в этом случае еще более эффективно: его величина падает в 2.25 раза (рис. 5.14в).

Резкое падение параметров отраженной волны при $\alpha \rightarrow 0.675$ (рис. 5.14б,в) есть результат столь большой потери энергии на изменение скорости и нагрев частиц, что она уже не может быть частично уменьшена дополнительной рекомбинацией продуктов реакции, как это было при малых массовых концентрациях частиц. Действительно, как отмечено выше, если массовая доля частиц в смеси увеличивается, возрастание потерь энергии на нагрев и ускорение (замедление) частиц частично демпфируется увеличением теплового эффекта химической реакции на единицу массы газа (принцип Ле Шателье). Тепловой эффект химической реакции на единицу массы газа увеличивается до своего максимального значения, соответствующего полной рекомбинации газа. Молярная масса газа при этом будет равна своей максимально возможной величине $\mu_{\max}$. Если массовая доля конденсированной фазы достаточно велика (значение $\mu_{\max} - \mu$ достаточно мало), демпфирующий эффект сдвига химического равновесия на параметры волны не играет существенной роли. Поэтому дальнейшее увеличение величины α ведет к резкому уменьшению скоростей, давлений и температур падающей и отраженной волны (рис. 5.14а-в). Действительно, если $\alpha \rightarrow 0.675$, то $\mu \rightarrow \mu_{\max}$ и возможность частичного демпфирования потери энергии за счет сдвига химического равновесия полностью исчерпана (рис. 5.14г).

Отметим, что излагаемый здесь алгоритм может быть легко модифицирован и для расчета так называемого $D \rightarrow S$ отражения в смесях газа с химически инертными микрочастицами. То есть такого отражения ДВ от жесткой стенки, при котором за фронтом отраженной ударной волны химических превращений не происходит. Для этого достаточно вместо уравнения химического равновесия за фронтом отраженной волны использовать условие $\mu_{REF} = \mu_{INI}$.

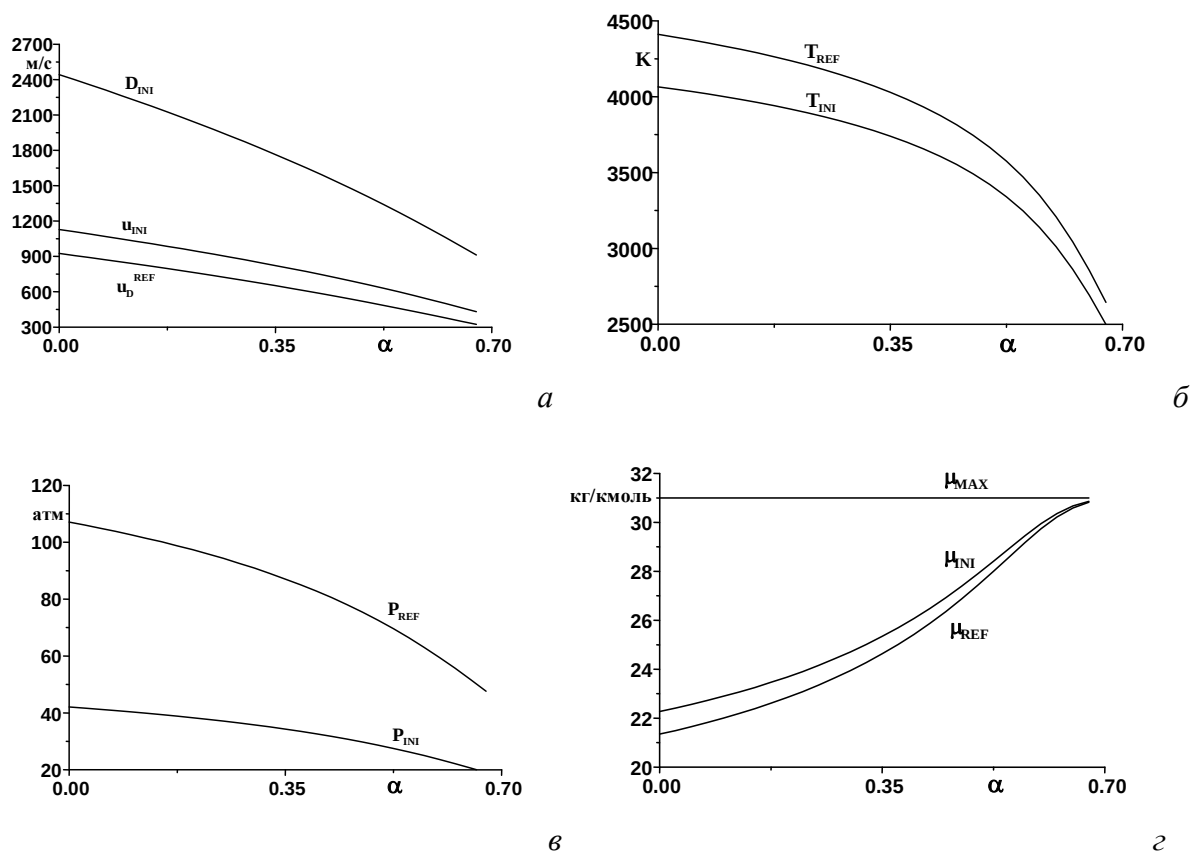


Рисунок 5.14. Параметры падающей и отраженной ДВ ($D \rightarrow D$ отражение). Смесь $0.1C_6H_{12} + 0.9O_2$ с частицами Al_2O_3 . $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 273$ К.

5.9 Заключение

1. Предложен алгоритм расчета параметров детонации Чепмена-Жуге в смесях реагирующих газов с химически инертными микрочастицами (и частицами угля). Термодинамические характеристики и показатель адиабаты двухфазной смеси описаны по предложенной модели химического равновесия. Это позволило учесть изменение этих параметров при увеличении массовой доли конденсированной фазы и сдвиге химического равновесия.

По предложенному алгоритму рассчитаны параметры детонации в водородо-, циклогексано- и метано-воздушных смесях различной стехиометрии с микрочастицами SiO_2 , Al_2O_3 , W, WC и KCl при различных массовых долях конденсированной фазы.

2. Результаты расчетов использованы для анализа способа подавления газовой детонации облаком химически инертных микрочастиц. В качестве критериев подавления использованы условия: (i) равенство температуры газа за передним ударным фронтом температуре самовоспламенения, (ii) скорость детонации Чепмена-Жуге, рассчитанная в предположении воспламенения смеси при любой температуре за передним ударным фронтом, близка к

скорости звука, а температура в пике Неймана близка к начальной и (iii) (при небольшой концентрации частиц, по аналогии с газовой детонацией) соотношение между размером детонационной ячейки и диаметром канала, обеспечивающее невозможность галопирующего режима распространения волны. Это позволило рассчитать минимальную концентрацию микрочастиц, обеспечивающую подавление волны. Результаты расчетов удовлетворительно коррелируют с имеющимися в литературе экспериментальными данными и подтверждаются более поздними результатами численного моделирования подавления детонации, представленными в литературе. Полному гашению ДВ наилучшим образом соответствует расчет по второму критерию подавления. Расчет простого (не полного) гашения волны предпочтительнее проводить по первому и третьему критериям подавления.

3. Проанализировано влияние физико-химических свойств частиц на ослабление и гашение детонационной волны. Показано, что ослабление и подавление детонационной волны более эффективно в случае частиц с высокой теплоемкостью, а при наличии плавления – с большей теплотой фазового перехода. Этот вывод коррелирует с имеющимися экспериментальными данными. Среди рассмотренных в работе частиц наиболее эффективными являются частицы Al_2O_3 .

4. Сделан расчет области существования ДВ в координатах: мольная доля горючего в газовой смеси – концентрация частиц. Результаты расчета качественно соответствуют экспериментальным данным. Из расчета следует, что наиболее трудно подавить детонационную волну в стехиометрических или несколько переобогащенных горючим по сравнению со стехиометрией смесях.

5. Предложен алгоритм расчета $D \rightarrow D$ и $D \rightarrow S$ отражения от жесткой стенки детонационной волны Чепмена-Жуге в смесях реагирующих газов с химически инертными микрочастицами. По предложенному алгоритму сделан расчет $D \rightarrow D$ отражения в стехиометрической циклогексано-воздушной смеси в присутствии микрочастиц Al_2O_3 . Показано, что конденсированная фаза может существенно уменьшить давление и температуру в отраженной волне и тем самым существенно ослабить катастрофические последствия воздействия детонационных волн на поперечные преграды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана обобщенная модель химического равновесия в газовых углеводородо-кислородных смесях. Она содержит явные алгебраические формулы для расчета термодинамических параметров смеси и дифференциальное уравнение для расчета адиабатической кривой. Модель проста, физически обоснована, соответствует принципу Ле Шателье. Высокая точность модели продемонстрирована на расчетах химического равновесия и параметров детонационных волн.

Получена явная алгебраическая формула для оценки характерного времени восстановления химического равновесия в водородо-кислородных газовых смесях.

2. Разработаны обобщенные модели химического равновесия в гетерогенных газопылевых смесях с химически инертной твердой компонентой и газожидкостных смесях при наличии межфазного массообмена. Использование моделей в расчетах взрывных и детонационных течений в газокапельных, газопленочных и пузырьковых смесях и ослабления волны газовой детонации химически инертными микрочастицами показало их хорошую точность и позволило получить новые физические результаты по механизму распространения, структуре и области существования детонационных волн.

3. Предложены обобщенные двустадийные модели химической кинетики детонационного сгорания метана, водородо-кислородной смеси с добавкой монотоплива (перекиси водорода), индивидуального углеводородного горючего произвольного состава и смесей двух и более горючих, которые могут содержать водород, окись углерода, метан и углеводороды произвольного состава. Модели просты, физически обоснованы, позволяют описывать и химическое превращение, и состояние химического равновесия, соответствуют принципу Ле Шателье и второму началу термодинамики, подгоночные коэффициенты отсутствуют. Высокая точность и эффективность моделей для метана, монотоплива и бинарной смеси синтез-газа подтверждена практикой численных двумерных расчетов параметров и многофронтной структуры детонационной волны.

4. Разработана модель стационарной детонационной волны в газокапельной среде, учитывающая сдвиг химического равновесия при наличии межфазного массообмена. Показано, что внутри зоны реакции волны в около-стехиометрических водородно- и углеводородно-кислородных смесях удельный тепловой эффект и молярная масса газа существенно непостоянны. Результаты расчетов параметров волны находятся в хорошем соответствии с экспериментом.

5. Предложена модель стационарной детонации в системе газ-пленка, учитывающая непостоянство термодинамических параметров по сечению трубы, сдвиг химического равновесия и наличие сажи в продуктах реакции. Показано, что в плоскости Чепмена-Жуге молярная масса газа меняется по сечению трубы на порядок, а в области с поперечным размером порядка одной десятой радиуса трубы вблизи поверхности пленки присутствует сажа. Результаты расчетов параметров и структуры волны удовлетворительно соответствуют экспериментальным данным.

6. Зарегистрирован процесс инициирования взрыва химически активных пузырьков преломленными в них вторичными ударными волнами, порожденными взрывами соседних пузырьков. Необходимым условием такого инициирования является предварительное сжатие пузырьков в первичной ударной волне, приводящее часть из них к взрыву.

7. В рамках моделирования ударно-волновой динамики и взрыва одиночных пузырьков и волны пузырьковой детонации предложен алгоритм учета влияния межфазного массообмена на термодинамические параметры смеси, сдвига химического равновесия и возможного наличия микрочастиц сажи в продуктах химической реакции. Это позволило рассмотреть как водородо- и углеводородо-кислородные Системы, в которых горючее и окислитель находятся в одной (газовой) фазе, так и (впервые) Системы, в которых горючее и окислитель находятся в разных фазах, гибридные углеводородо-кислородные Системы и пузырьковые Системы на основе жидких монотоплив. Предлагаемый подход успешно верифицирован на расчетах взрывов одиночных пузырьков, параметров и пределов пузырьковой детонации.

8. Показана не известная ранее возможность распространения волны пузырьковой детонации со сверхзвуковой (относительно “замороженной” по физическим процессам скорости звука) скоростью при достаточно больших начальных давлениях в пузырьковой смеси. Предвестник в такой волне отсутствует, а давление на ее переднем фронте испытывает скачок.

9. Предложена концепция акустического аналога лазерных систем (акустического “лазера”) на основе многократного прохождения детонационной волны по пузырьковой смеси на основе жидкого монотоплива.

10. Показана принципиальная возможность конденсации паров за фронтом ударной волны, распространяющейся по газовой смеси (на примере паров циклогексана, смешанных с окислителем). Конденсация приводит к изменению химического состава газа, уменьшая мольную долю горючего. В результате сильно переобогащенные парами (и потому изначально

негорючие) смеси, могут, тем не менее, взрываться, если конденсация сдвинет химический состав смеси в область воспламенения.

Сделана оценка характерного времени конденсации. Показано, что оно существенно меньше, чем длительность ударной волны, возникающей при взрыве газового облака или разрыве реактора высокого давления, имеющих характерный размер порядка нескольких метров.

Получено, что добавление химически инертных микрочастиц увеличивает степень переохлаждения и массу перешедших в жидкость паров, и уменьшает характерное время конденсации.

11. Показана принципиальная возможность конденсации паров горючего при адиабатическом сжатии и нагреве газа в пузырьке за фронтом ударной волны, распространяющейся по жидкости (на примере кислородсодержащих пузырьков, находящихся в жидком циклогексане).

Конденсация приводит к уменьшению содержания горючего в газовой смеси. Тем самым сильно переобогащенные парами (и потому изначально негорючие) пузырьки могут стать взрывоопасными, если конденсация сдвинет химический состав смеси в область воспламенения.

Сделана оценка характерного времени конденсации. Показано, что конденсация может существенно изменить химический состав газовой смеси за время первой пульсации пузырька.

Показано, что конденсация паров приводит к расширению области взрывных пределов пузырька в координатах: начальное давление – температура.

12. Предложены алгоритмы расчета минимальной концентрации химически инертных микрочастиц, обеспечивающих подавление волны газовой детонации, и предела распространения детонационной волны в зависимости от химического состава газа и концентрации конденсированной фазы в двухфазной смеси. Результаты расчетов удовлетворительно соответствуют эксперименту.

Показано, что ослабление и подавление волны газовой детонации химически инертной пылью более эффективно в случае частиц с высокой теплоемкостью, а при наличии плавления – с большей теплотой фазового перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Статьи соискателя по теме Диссертации

1. Николаев, Ю.А. О расчете равновесных течений химически реагирующих газов / Ю.А. Николаев, П.А. Фомин // Физика горения и взрыва. – 1982. – Т. 18, № 1. - С. 66-72.
2. Николаев, Ю.А. Приближенное уравнение кинетики в гетерогенных системах типа газ - конденсированная фаза / Ю.А. Николаев, П.А. Фомин // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т. 19, № 6. - С. 49-58.
3. Николаев, Ю.А. Модель стационарной гетерогенной детонации в газокapельной среде / Ю.А. Николаев, П.А. Фомин // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20, № 4. - С. 97-105.
4. Фомин П.А. Модель стационарной гетерогенной детонации в системе газ-пленка для переобогащенных горючим смесей / П.А. Фомин // Механика быстропротекающих процессов (Динамика сплошной среды). – 1985. - Вып. 73. - С. 122-136.
5. Фомин П.А. Кинетика детонационных процессов в двухфазных средах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Фомин Павел Аркадьевич. - Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО АН СССР, Новосибирск, 1987. - 139 с.
6. Троцюк, А.В. Модель пузырьковой детонации / А.В. Троцюк, П.А. Фомин // Физика горения и взрыва. – 1992. – Т. 28, № 4. - С. 129-136.
7. Фомин, П.А. Приближенный расчет изоэнтропы химически равновесного газа / П.А. Фомин, А.В. Троцюк // Физика горения и взрыва. – 1995. Т. 31, № 4. - С. 59-62.
8. Николаев Ю.А. Анализ гипотезы об инициировании Тунгусским метеоритом взрыва метано-воздушного облака / Ю.А. Николаев, П.А. Фомин // Доклады юбилейной международной научной конференции "90 лет Тунгусской проблемы". Красноярск, Россия, 1998. – С. 172-186.
9. Кедринский, В.К. Динамика одиночного пузырька в жидкости при наличии химических реакций и межфазного тепло-и массообмена / В.К. Кедринский, П.А. Фомин, С.П. Таратута // Прикладная механика и техническая физика. – 1999. – Т. 40, № 2. - С. 119-127.
10. Фомин, П.А. Расчет области существования самоподдерживающейся волны пузырьковой детонации / П.А. Фомин, С.П. Таратута // Физика горения и взрыва. – 1999. – Т. 35, № 5. - С. 104-106.
11. Fomin P.A. Detonation wave simulation in hydrogen-oxygen bubble mixtures / P.A. Fomin, S.P. Taratuta // Proceedings of the Second Asia-Pacific Conference on Combustion (ASPACC 99), Tainan, Taiwan, 1999. - P. 591-593.

12. Fomin P.A. Bubble detonation model based on the interphase heat and mass exchange [Электронный ресурс] / P.A. Fomin, S.P. Taratuta // Proceedings of the 17th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS), Heidelberg, Germany, 1999. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), ISBN 3-932217-01-2, 4 pages.
13. Fomin P.A. Control of detonation processes in chemically active bubble systems / P.A. Fomin // Control of Detonation Processes. G.D. Roy et al. (Eds.) Elex-KM Publishers, Moscow, 2000. - P. 135-138.
14. Fomin, P.A. Detonation wave modeling in typical bubble systems / P.A. Fomin, A.A. Vasil'ev // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2001. – V. 14, № 6. - P. 521-526.
15. Fomin P.A. Simulation of bubble detonation wave limits / P.A. Fomin, S.P. Taratuta. Proceedings of The Third Asia-Pacific Conference on Combustion, Seoul, Korea, 2001, June 24-27, Paper No. A071, 3 pages.
16. Fomin P.A. Two-dimensional model of stationary heterogeneous detonation in gas-film systems / P.A. Fomin // Proceedings of The Third Asia-Pacific Conference on Combustion, Seoul, Korea, 2001. - Paper No. A072. - 4 pages.
17. Fomin P.A. Modeling of detonation wave initiation, limits and hazard of chemically active bubbles / P.A. Fomin, K.S. Mitropetros, S.P. Taratuta, H. Hieronymus // Internal Flows (Proceedings of The 5th International Symposium on Experimental and Computational Aerothermodynamics of Internal Flows), Piotr Doerffer (Ed.), IFFM Publishers, Gdansk, Poland, 2001. - Vol. 2. - P. 925-933.
18. Fomin P.A. Modeling of film and surface detonation // P.A. Fomin, T. Kash, A.V. Trotsyuk, H. Hieronymus // Internal Flows (Proceedings of The 5th International Symposium on Experimental and Computational Aerothermodynamics of Internal Flows), Piotr Doerffer (Ed.), IFFM Publishers, Gdansk, Poland, 2001. - Vol. 2. - P. 935-943.
19. Fomin, P.A. Modelling of detonation wave parameters, initiation and hazard of chemically active bubble systems / P.A. Fomin, K.S. Mitropetros, H. Hieronymus, J. Steinbach // Journal de Physique IV. – 2002. – V. 12, № 7. - P. 403-412.
20. Fomin, P.A. Modeling of detonation processes in chemically active bubble systems at normal and elevated initial pressures / P.A. Fomin, K.S. Mitropetros, H. Hieronymus // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2003. - V. 16, № 4. - P. 323-331.
21. Fomin P.A. Simulation of the explosion behavior of bubbles in organic solvents [Электронный ресурс] // P.A. Fomin, K. Mitropetros, H. Hieronymus // 19th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS), Hakone, Japan, 2003. - Article number 38. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

22. Fomin, P.A. Soot formation during oxygen bubble explosion in organic solvents / P.A. Fomin, K. Mitropetros, H. Hieronymus, J. Steinbach // *Rus. J. Chemical Physics (Khimicheskaya Fizika)*. – 2003. - V. 22, №. 8. - P. 23-29.
23. Fomin P.A. Approximate model of chemical equilibrium in heterogeneous gas-particles mixtures / P.A. Fomin, K. Mitropetros, H. Hieronymus // *Proceedings of the 4th International Seminar on Fire and Explosion Hazards*. D. Bradley, D. Drysdale, V. Molkov (Eds.). - FireSERT, University of Ulster, N. Ireland, UK, 2004. – P. 219-228.
24. Fomin P.A. Explosion limits of a single oxygen containing bubble in organic solvent with high saturated vapor pressure / P.A. Fomin, K. Mitropetros, H. Hieronymus // *Proceedings of 11th International Symposium of Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries (Loss Prevention 2004)*, Prague, Czech Republic, 2004. - P. 2179-2185.
25. Mitropetros, K. Explosions of oxygen bubbles in cyclohexane / K. Mitropetros, P.A. Fomin, J. Steinbach, B. Plewinsky, H. Hieronymus // *Chemical Engineering Journal*. – 2004. - V. 97, № 2-3. - P. 151-160.
26. Fomin P.A. Theoretical analysis of shock induced bubble explosion with long ignition delay [Электронный ресурс] / P.A. Fomin, K. Mitropetros, H. Hieronymus // *Proceedings of the European Combustion Meeting (ECM 2005)*, Belgium, Louvain-la-Neuve, 2005. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
27. Mitropetros K. Bubble ignition induced by nearby bubble explosion inside a multi-dispersed bubbly medium [Электронный ресурс] / K. Mitropetros, P.A. Fomin, J. Steinbach, H. Hieronymus // *Proceedings of the European Combustion Meeting (ECM 2005)*, Belgium, Louvain-la-Neuve, 2005. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
28. Palymsky I.B. Rayleigh-Benard convection in a chemical equilibrium gas / I.B. Palymsky, P.A. Fomin, K. Mitropetros, H. Hieronymus // *Progress in Computational Heat and Mass Transfer (Proceedings of 4th International Conference on Computational Heat and Mass Transfer)*, R. Bennacer, A.A. Mohamad, M.E. Ganaoui, J. Sicard (Eds.), Lavoisier, 2005. - Vol. 1. - P. 116-121.
29. Mitropetros, K. Safety aspects of a bubbly medium inside a chemical reactor / K. Mitropetros, P.A. Fomin, H. Hieronymus // *Chemical Engineering Journal*. – 2005. - V. 107, № 1-3. - P. 27-32.
30. Mitropetros, K. Cavitation phenomena inside an autoclave containing a chemically active bubbly medium / K. Mitropetros, P.A. Fomin, A. Ruckelshausen, H. Hieronymus // *Archivum Combustioni*. – 2004. - V. 24, № 1. - P. 1-17.
31. Fomin, P.A. Model of chemical reaction kinetics for calculating detonation processes in gas and heterogeneous mixtures containing hydrogen peroxide / P.A. Fomin, A.V. Trotsyuk, A.A.

- Vasil'ev, K. Mitropetros, H. Hieronymus, D. Roekaerts // *Combustion Science and Technology*. – 2006. - V. 178, № 5. - P. 895-919.
32. Mitropetros, K. Behavior of the surface of a bubbly liquid after detonation wave impact / K. Mitropetros, P.A. Fomin, H. Hieronymus // *Experiments in Fluids*. – 2006. - V. 40, № 3. - P. 431-441.
 33. Patent DE 102005015501 B3 2006.11.30. Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Zundbedingungen fur ein Gasmisch / K. Mitropetros, P. Fomine, H. Hieronymus. – 2006.
 34. Palymskiy, I.B. Rayleigh-Benard convection in a chemical equilibrium gas (simulation of surface detonation wave initiation) /I.B. Palymskiy, P.A. Fomin, H. Hieronymus // *Applied Mathematical Modelling*. – 2008. – V. 32, № 5. - P. 660-676.
 35. Palymskiy, I.B. The Rayleigh-Benard convection in gas with chemical reactions / I.B. Palymskiy, P.A. Fomin, H. Hieronymus // *Siberian Journal of Numerical Mathematics*. – 2007. – V. 10, № 4. - P. 371-383.
 36. Fomin P.A. New simple method for calculation flammability limits of mixtures of flammable fuels / P.A. Fomin, J.-R. Chen // *ICHEME Symposium Series No. 153: 12th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries*, Edinburgh, UK, 2007. - Paper 104.
 37. Fomin P.A. Analysis of detonation wave suppression by injection of solid particles / P.A. Fomin, J.-R. Chen // *ICHEME Symposium Series No. 153: 12th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries*, Edinburgh, UK, 2007. - Paper 102.
 38. Николаев Ю.А. Идентификация Тунгусской катастрофы с взрывом метано-воздушного облака, инициированного небольшим «медленно» летящим метеоритом // Ю.А. Николаев, П.А. Фомин // *Феномен Тунгуски: Многоаспектность проблемы. Сборник научных трудов*. Изд-во «Агрос», Новосибирск, 2008. - С. 218-233.
 39. Palymsky I.B. Rayleigh-Benard convection in gas with chemical reactions / I.B. Palymsky, P.A. Fomin, H. Hieronymus // *Seventh ISHPMIE Proceedings (Seventh International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions)*, St. Petersburg, Russia, 2008. - Vol. 1. - P. 131-138.
 40. Fomin P.A. Explosion safety aspects of shock wave induced condensation in fuel-rich gaseous mixtures / P.A. Fomin, J.-R. Chen // *Seventh ISHPMIE Proceedings (Seventh International Symposium on hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions)*, St. Petersburg, Russia, 2008. - Vol. 1. - P. 284-294.
 41. Fomin P.A. Shock induced explosion of oxygen containing bubble in a flammable liquid: safety aspects of fuel condensation and evaporation / P.A. Fomin, J.-R. Chen, H. Hieronymus //

- Seventh ISHPMIE Proceedings (Seventh International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions), St. Petersburg, Russia, 2008. - Vol. 3. - P. 141-150.
42. Fomin, P.A. Shock induced condensation in a fuel-rich oxygen containing bubble in a flammable liquid / P.A. Fomin, J.-R. Chen // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – V. 63, № 3. - P. 696-710.
 43. Fomin, Pavel A. Explosion safety aspects of shock wave-induced condensation in fuel-rich gaseous mixtures / Pavel A. Fomin, Jenq-Renn Chen // *Combustion Science and Technology*. – 2008. – V. 180, № 7. – P. 1317-1333.
 44. Fomin, Pavel A. Effect of Chemically Inert Particles on Thermodynamic Characteristics and Detonation of a Combustible Gas / Pavel A. Fomin, Jenq-Renn Chen // *Combustion Science and Technology*. – 2009. – V. 181, № 8. - P. 1038 – 1064.
 45. Фомин, П.А. Влияние химически инертных частиц на параметры и подавление детонации в газах / П. А. Фомин, Дж.-Р. Чен // *Физика горения и взрыва*. – 2009. - Т. 45, № 3. - С. 77-88.
 46. Fedorov A.V. Parameters and suppression of detonation waves in mixtures of a gas with chemically inert particles / A.V. Fedorov, P.A. Fomin, D.A. Tropin, J.-R. Chen // *New Aspects of Fluid Mechanics, Heat Transfer and Environment: 8th IASME/WSEAS International Conference on Fluid Mechanics and Aerodynamics (FMA '10)*, Taipei, Taiwan, 2010 / Eds.: N. Mastorakis, V. Mladenov, Z. Bojkovic. - WSEAS Press, 2010. - P. 271-276.
 47. Teslenko V.S. Burning of hydrocarbon fuels directly in a water-based heat carrier: toward to a new principle of operation of heat generators / V.S. Teslenko, V.I. Manzhalei, R.N. Medvedev, A.P. Drozhzhin, P.A. Fomin // *Theory and Practice of Energetic Materials, Vol. IX (Proceedings of the 2011 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics)*, LI Shengcai, NIU Peihuan (Eds.), Science Press, Nanjing, Jiangsu, Beijing, China, 2011. - P. 514-518.
 48. Fomin P.A. Parameters, limits, attenuation and suppression of detonation wave in a mixture of a flammable gas with chemically inert microparticles / P.A. Fomin, A.V. Fedorov // *Theory and Practice of Energetic Materials, Vol. IX (Proceedings of the 2011 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics)*, LI Shengcai, NIU Peihuan (Eds.), Science Press, Nanjing, Jiangsu, Beijing, China, 2011. - P. 519-525.
 49. Fomin P.A. Mechanism and safety aspects of shock induced explosion of an oxygen containing bubble in a flammable liquids / P.A. Fomin // *Theory and Practice of Energetic Materials, Vol. IX (Proceedings of the 2011 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics)*, LI Shengcai, NIU Peihuan (Eds.), Science Press, Nanjing, Jiangsu, Beijing, China, 2011. - P. 526-529.

50. Николаев, Ю.А. Идентификация тунгусской катастрофы с взрывом метановоздушного облака, инициированным небольшим “медленно” и полого летящим метеоритом / Ю.А. Николаев, П.А. Фомин // Физика горения и взрыва. – 2011. - Т. 47, № 2. - С. 112-127.
51. Федоров А.В. Физико-математическое моделирование подавления детонации облаками мелких частиц / А.В. Федоров, П.А. Фомин, В.М. Фомин, Д.А. Тропин, Дж.-Р. Чен. - Новосибирск: Агрос, 2011. - 156 с.
52. Троцюк А.В. Численное моделирование двумерной структуры фронта детонации метановоздушной смеси / А.В. Троцюк, П.А. Фомин, А.А. Васильев // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сборник научных статей. Киев, НПВК “Триакон”, 2012. - Т. 12, № 2. - С. 165-171.
53. Фомин П.А. Моделирование ударно-волнового инициирования одиночных пузырьков, концентрация паров горючего в которых находится вне области воспламенения / П.А. Фомин, А.А. Васильев // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сборник научных статей. Киев, НПВК “Триакон”, 2012. - Т. 12, № 2. - С. 187-193.
54. Федоров, А.В. Параметры, пределы, ослабление и подавление детонации в смесях взрывчатого газа с химически инертными микрочастицами / Федоров А.В., Фомин П.А., Тропин Д.А., Чен Дж.-Р. // Инженерно-Физический Журнал. – 2012. - Т. 85, № 2. - С. 344-355.
55. Федоров, А.В. Моделирование отражения детонационных и ударных волн от жесткой стенки в смесях реагирующего газа с химически инертными частицами / Федоров А.В., Фомин П.А., Тропин Д.А., Чен Дж.-Р. // Инженерно-Физический Журнал. – 2012. - Т. 85, № 3. - С. 568-572.
56. Fomin Pavel A. Parameters for Attenuation and Suppression of Detonation Wave with Inert Particles / Pavel A. Fomin, Aleksandr V. Fedorov, Jenq-Renn Chen // Chemical Engineering Transactions / Guest Editors: Eddy De Rademaeker, Bruno Fabiano, Simberto Senni Buratti. – 2013. - V. 31. - P. 847-852,
57. Fomin P.A. Approximate Models of Chemical Kinetics for Detonation Processes in Mixtures of CH_4 , H_2O_2 and O_3 with Air [Электронный ресурс] / P.A. Fomin, A.V. Trotsyuk, A.A. Vasil'ev // 24th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS-2013), Taipei, Taiwan, 2013. – 1 электрон. опт. диск (CD ROM). - Paper 161.
58. Trotsyuk A.V. Numerical Simulation of Irregular and Double-Cellular Detonation Structures [Электронный ресурс] / A.V. Trotsyuk, P.A. Fomin, A.A. Vasil'ev // 24th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS-2013), Taipei, Taiwan, 2013. - 1 электрон. опт. диск (CD ROM). - Paper 141.

59. Фомин П.А. Управление параметрами взрыва силано-воздушной газовой смеси путем добавления химически инертных частиц / П.А. Фомин, А.В. Федоров, Дж.-Р. Чен // Динамика многофазных сред: материалы XIII Всероссийского семинара (Новосибирск, 8-10 октября 2013 г.) / под ред. В.М. Фомина, А.В. Федорова. – Новосибирск: Параллель, 2013. - С. 161-163.
60. Фомин П.А. Особенности взрывных процессов в пузырьковых смесях, содержащих жидкий циклогексан / П.А. Фомин // Динамика многофазных сред: материалы XIII Всероссийского семинара (Новосибирск, 8-10 октября 2013 г.) / под ред. В.М. Фомина, А.В. Федорова. – Новосибирск: Параллель, 2013. - С. 164-168.
61. Trotsyuk A.V. Modeling of a detonation of methane-air mixture / A.V. Trotsyuk, P.A. Fomin, A.A. Vasil'ev // Proceedings of the European Combustion Meeting (ECM-2013). – Lund, Sweden, 2013. - Paper P1-43.
62. Vasil'ev A. Bifurcation structures of gaseous detonation in multifuel systems / A. Vasil'ev, A. Trotsyuk, P. Fomin, V. Vasil'ev, B. Khasainov // Proceedings of the European Combustion Meeting (ECM-2013). - Lund, Sweden, 2013. - Paper P5-44.
63. Троцюк А.В. Численное исследование многофронтной детонации метановоздушной смеси / А.В.Троцюк, П.А. Фомин, А.А. Васильев // Третий Минский Международный Коллоквиум по физике ударных волн, горения и детонации (ММК-2013). - Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Беларусь, Минск, 2013.
64. Фомин П.А. Структура детонационной волны в метано-воздушной смеси / А.В. Федоров, П.А. Фомин, Д.А. Тропин // Механика наноструктурированных материалов и систем. Сборник трудов 2-й Всероссийской научной конференции, т. 2, Москва, 2013. - М.: ИПРИМ РАН, 2013. - С. 149-159.
65. Фомин П.А. Влияние межфазного тепло- и массообмена на ударно-волновое инициирование кислородсодержащих пузырьков в жидком циклогексане / П.А. Фомин // Механика наноструктурированных материалов и систем. Сборник трудов 2-й Всероссийской научной конференции, т. 2, Москва, 2013. - М.: ИПРИМ РАН, 2013. - С. 160-175.
66. Фомин П.А. Управление детонационными процессами в силаносодержащих газовых смесях путем добавления химически инертных микрочастиц / П.А. Фомин, А.В. Федоров, Дж.-Р. Чен // Механика наноструктурированных материалов и систем. Сборник трудов 2-й Всероссийской научной конференции, т. 2, Москва, 2013. - М.: ИПРИМ РАН, 2013. - С. 176-187.

67. Фомин П.А. Расчет взрывных характеристик силано-воздушной смеси / П.А. Фомин, Д.В. Воронин, А.В. Федоров, Дж.-Р. Чен // Современная наука (сборник научных статей). - Днепропетровск, "НПБК Триакон", 2014. - Т. 14, № 1. - С. 121-126.
68. Fomin P.A. Shock induced ignition of fuel-lean gas bubbles in organic liquids / P.A. Fomin, K.S. Mitropetros // Transient Combustion and Detonation Phenomena: Fundamentals and Applications / Ed.: G.D. Roy, S.M. Frolov. - Moscow, Torus Press, 2014. - P. 101-112.
69. Trotsyuk A.V. Modeling of detonation wave front structures in methane mixtures / A.V. Trotsyuk, P.A. Fomin, A.A. Vasil'ev // Transient Combustion and Detonation Phenomena: Fundamentals and Applications / Ed.: G.D. Roy, S.M. Frolov. - Moscow, Torus Press, 2014. - P. 243-253.
70. Fomin P.A. Effect of chemically inert particles on detonation waves in gases at different initial pressures / P.A. Fomin, A.V. Trotsyuk, A.A. Vasil'ev // Proceedings of the Tenth International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions (X ISHPMIE), Ed.: Trygve Skjold, Rolf K. Eckhoff, Kees van Wingerden, GexCon AS, Bergen, Norway, 2014. - P. 735-739.
71. Trotsyuk A.V. Numerical study of cellular detonation structures on methane mixtures / Anatoliy V. Trotsyuk, Pavel A. Fomin, Anatoliy A. Vasil'ev // Proceedings of the Tenth International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions (X ISHPMIE), Ed.: Trygve Skjold, Rolf K. Eckhoff, Kees van Wingerden, GexCon AS, Bergen, Norway, 2014. - P. 799-812.
72. Fomin P.A. Control of explosions in silane-air mixtures by means of chemically inert microparticles / P.A. Fomin, A.V. Fedorov, Jenq-Renn Chen // Proceedings of the Tenth International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions (X ISHPMIE), Ed.: Trygve Skjold, Rolf K. Eckhoff, Kees van Wingerden, GexCon AS, Bergen, Norway, 2014. - P. 951-958.
73. Федоров, А.В. Простая кинетика и структура детонационной волны в метановоздушной смеси // А.В. Федоров, П.А. Фомин, Д.А. Тропин. - Физика горения и взрыва. – 2014. - Т. 50, № 1. - С. 97-106.
74. Фомин, П.А. Моделирование ударно-волнового инициирования взрыва одиночных пузырьков, находящихся в жидких углеводородных горючих / П.А. Фомин // Физика горения и взрыва. – 2014. - Т. 50, № 6. - С. 75-91.
75. Fomin, P.A. Approximate model of chemical reaction kinetics for detonation processes in mixture of CH_4 with air / P.A. Fomin, A.V. Trotsyuk, A.A. Vasil'ev // Combustion Science and Technology. – 2014. - V. 186, № 10-11. - P. 1716-1735.

76. Федоров, А.В. Моделирование опасности взрыва и смягчении его последствий в силано-воздушных смесях / Федоров, П.А. Фомин, Д.А. Тропин, Дж. Чен // Известия Высших Учебных Заведений. Строительство. – 2014. - № 9-10. - С. 108-125.
77. Trotsyuk, A.V. Numerical study of cellular detonation structures of methane mixtures / A.V. Trotsyuk, P.A. Fomin, A.A. Vasil'ev // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. - 2015, V. 36. - P. 394-403.
78. Фомин П.А. Расчет параметров взрыва силаносодержащих газовых и газопылевых систем / П.А. Фомин // Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2015. Международная научная конференция “Сибоптика-2015”, Сборник материалов, т. 3. - Новосибирск, СГУГиТ, 2015. - С. 223-226.
79. Палымский В.И. Численный расчет конвекции в реагирующих газовых смесях / В.И. Палымский, И.Б. Палымский, П.А. Фомин, И.В. Фролов // Труды XIV Всероссийского семинара “Динамика сплошной среды”. - ИТПМ СО РАН, Новосибирск, 2015. - С. 67-69.
80. Николаев Ю.А. Природа Тунгусского взрыва / Ю.А. Николаев, П.А. Фомин // Труды XIV Всероссийского семинара “Динамика сплошной среды”, ИТПМ СО РАН, Новосибирск, 2015. - С. 214-216.
81. Fomin P.A. Estimation of detonation characteristics of silane-air mixtures / P.A. Fomin, A.V. Fedorov, Yu. Zakharova, Jenq-Renn Chen // Труды XIV Всероссийского семинара “Динамика сплошной среды”, ИТПМ СО РАН, Новосибирск, 2015. - С. 120-122.
82. Федоров А.В. Распространение взрывных процессов в неоднородных средах / А.В. Федоров, Н.Н. Федорова, П.А. Фомин, С.А. Вальгер. - Новосибирск: Параллель, 2016. - 258 с.
83. Николаев Ю.А. Природа Тунгусского взрыва/метеорита / Ю.А. Николаев, П.А. Фомин // Специальные вопросы фотоники: Наука. Оборона. Безопасность (XII Международный научный конгресс и выставка “Интерэкспо Гео-Сибирь-2016”), СГУГиТ, Новосибирск, 2016. - С. 34-37.
84. Fomin P.A. Calculation of detonation characteristics of silane-air mixtures / P.A. Fomin, A.V. Fedorov, J.-R. Chen // Proceedings of the 11th International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions (11th ISHPMIE), Dalian, China, 2016 / Editor in Chief: Wei Gao. - Dalian University of Technology Electronic & Audio-visual Press, Dalian, 2016. - P. 59-63.
85. Фомин, П.А. Приведенная модель кинетики детонационного горения метана / Фомин П.А., Троцюк А.В., Васильев А.А. // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. - 2016. - № 2. – С. 45-56.

86. Фомин, П.А. Ослабление и подавление волны газовой детонации облаком химически инертных микрочастиц / П.А. Фомин, А.А. Васильев // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2016. - № 2. - С. 63-71.
87. Троцюк А.В. Двумерное моделирование структуры детонационной волны в метано-воздушных смесях / А.В. Троцюк, П.А. Фомин, А.А. Васильев, А.А. Трубицин // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2016. - № 2. - С. 72-81.
88. Фомин П.А. Исследование механизма распространения взрывной волны в химически активной пузырьковой смеси / П.А. Фомин // XIII Международная выставка и научный конгресс Интерэкспо Гео-Сибирь-2017. Сборник материалов Национальной научной конференции “Наука. Оборона. Безопасность-2017”. Новосибирск, СГУГиТ, 2017. - С. 184-187.
89. Фомин П.А. Анализ эффективности подавления волны газовой детонации химически инертными микрочастицами при различных начальных давлениях / П.А. Фомин, В.С. Айрапетян // XIII Международная выставка и научный конгресс Интерэкспо Гео-Сибирь-2017. Сборник материалов Национальной научной конференции “Наука. Оборона. Безопасность”. - 2017. - Новосибирск, СГУГиТ, 2017. - С. 3-6,
90. Фомин, П.А. Оценка и контроль детонационной опасности силаносодержащих смесей / Фомин П.А., Федоров А.В., Тропин Д.А., Чен Дж.-Р. // Инженерно-Физический Журнал. – 2017. - Т. 90, № 2. - С. 465-479.
91. Палымский, И.Б. Конвекция Релея-Бенара в химически активном газе, находящемся в состоянии химического равновесия / И.Б. Палымский, В.И. Палымский, П.А. Фомин // Физика горения и взрыва. – 2017. - Т. 53, № 2. – С. 3-14.
92. Палымский, И.Б. О возможности управления интенсивностью конвекции в химически реагирующем газе изменением концентрации инертных микрочастиц / И.Б. Палымский, П.А. Фомин, И.В. Фролов // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. – 2017. - Выпуск 1-2. - С. 3-9.
93. Фомин П.А. Конденсация за фронтом ударной волны в газовых и газопылевых смесях / П.А. Фомин // XV Всероссийский семинар “Динамика многофазных сред” с участием иностранных ученых. Тезисы, Новосибирск, ИТПМ СО РАН, 2017. - С. 155-157.
94. Фомин П.А. Приведенная модель химической кинетики детонационного сгорания одно- и многотопливных углеводородо-воздушных смесей / П.А. Фомин // XV Всероссийский семинар “Динамика многофазных сред” с участием иностранных ученых. Тезисы, Новосибирск, ИТПМ СО РАН, 2017. - С. 158-160.

95. Fomin, P.A. Reduced detonation kinetics and detonation structure in one- and multi-fuel gaseous mixtures / P.A. Fomin, A.V. Trotsyuk, A.A. Vasil'ev // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. - 894, 012100.
96. Palymskiy, I.B. About control of convection intensity in chemical reacting equilibrium gas / I.B. Palymskiy, V.I. Palymskiy, P.A. Fomin, A.V. Trifanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. - 894, 012119.
97. Tropin, D.A. Physical and mathematical modeling of one-dimensional and two-dimensional structures of detonation waves in a silane-air mixture / D.A. Tropin, A.V. Fedorov, P.A. Fomin // AIP Conference Proceedings. – 2017. - 1893, 030142.
98. Федоров А.В. Математическое моделирование детонации в гомогенных и гетерогенных смесях / А.В. Федоров, Д.А. Тропин, П.А. Фомин, Дж.-Р. Чен. - Новосибирск: Параллель, 2017. - 295 с.
99. Fedorov, A.V. Comparison of detailed and reduced kinetics mechanisms of silane oxidation in the basis of detonation wave structure problem / A.V. Fedorov, D.A. Tropin, P.A. Fomin // AIP Conference Proceedings. – 2018. - 1939, 020012.
100. Fomin, P.A. Shock Wave Induced Condensation in Fuel-Rich Gaseous and Gas-Particles Mixtures / P.A. Fomin // AIP Conference Proceedings. – 2018. - 1939, 020011.
101. Fomin, P.A. Reduced Chemical Kinetic Model of Detonation Combustion of One- and Multi-Fuel Gaseous Mixtures with Air / P.A. Fomin // AIP Conference Proceedings. – 2018. - 1939, 020012.
102. Fedorov, A.V. Mathematical modeling of the detonation wave structure in the silane-air mixture / A.V. Fedorov, D.A. Tropin, P.A. Fomin // Combustion Science and Technology. – 2018. - V. 190, № 6. - P. 1041-1059.
103. Палымский, И.Б. Конвекция Релея-Бенара в химически равновесном газе при наличии химически инертных микрочастиц / И.Б. Палымский, П.А. Фомин // Физика горения и взрыва. – 2018. - Т. 54, № 4. - С. 38-44.
104. Троцюк А.В. Моделирование нерегулярной ячеистой структуры детонационной волны в двух-топливной смеси / А.В. Троцюк, П.А. Фомин // Физика горения и взрыва. – 2019. - Т. 55, № 4. - С. 15-20.

Цитированная литература

105. Троцюк, А.В. Численное моделирование структуры двумерной газовой детонации в смеси $H_2-O_2-N_2-Ar$ / А.В. Троцюк // Физика горения и взрыва. – 1999. - Т. 35, № 5. - С. 93-103.

106. Trotsyuk, A.V. Numerical simulation of classical and rotating detonation waves in methane mixtures / A.V. Trotsyuk // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – 894, 01297. - P. 1-8.
107. Троцюк, А.В. Численное исследование отражения детонационных волн от клина / А.В. Троцюк // Физика горения и взрыва. – 1999. - Т. 35, № 6. - С. 97-104.
108. Васильев, А.А. Экспериментальное исследование и численное моделирование расширяющейся многофронтной детонационной волны / А.А. Васильев, А.В. Троцюк // Физика горения и взрыва. – 2003. - Т. 39, № 1. - С. 92-103.
109. Ждан, С.А. Квазиодномерный расчет детонации в канале переменного сечения / С.А. Ждан, Е.С. Прохоров // Физика горения и взрыва. – 1984. - Т. 20, № 5. - С. 96-100.
110. Воронин, Д.В. О детонации в криогенной водородокислородной смеси / Д.В. Воронин // Физика горения и взрыва. – 1984. - Т. 20, № 4. - С. 105-112.
111. Воронин, Д.В. Инициирование взрыва одиночного пузырька и пузырьковая детонация / Д.В. Воронин // Физика горения и взрыва. – 2012. - Т. 48, № 5. - С. 176-186.
112. Ждан, С.А. Параметры газового потока в стволе детонационной установки / С.А. Ждан, В.И. Феденок // Физика горения и взрыва. – 1982. - Т. 18, № 6. - С. 103-107.
113. Бойко, В.М. Исследование динамики ускорения и нагрева металлических частиц за детонационной волной / В.М. Бойко, В.В. Григорьев, С.А. Ждан, А.А. Карнаухов, А.Н. Папырин // Физика горения и взрыва. – 1983. - Т. 19, № 4. - С. 133-136.
114. Адодин С.М. О теплоотдаче продуктов детонации газовой смеси в камере / С.М. Адодин, В.И. Манжалеи // Нестационарные проблемы механики (Динамика Сплошной Среды). Сборник научных трудов, Вып. 74. - Новосибирск, Институт гидродинамики СО АН СССР, 1986. - С. 3-11.
115. Ждан, С.А. Величина реактивного импульса от взрыва газовой смеси в полуограниченном пространстве / С.А. Ждан, В.В. Митрофанов, А.И. Сычев // Физика горения и взрыва. – 1994. - Т. 30, № 5. - С. 90-97.
116. Афанасьев А.А. Неидеальная детонация систем типа газ-конденсированная фаза (на правах рукописи) / А.А. Афанасьев, Е.А. Афанасьева, Д.В. Воронин, В.А. Куликовский, Г.В. Лямин, А.И. Сычев, П.А. Фомин, С.М. Фролов // Сибирское Отделение Академии Наук СССР, Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева, Новосибирск, 1988. - 140 с. (на правах рукописи).
117. Николаев, Ю.А. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах / Ю.А. Николаев, М.Е. Топчиян // Физика горения и взрыва. – 1977. – Т. 13, № 3. - С. 393-404.

118. Васильев, А.А. Параметры детонационных волн при повышенных давлениях и температурах / А.А. Васильев, А.И. Валишев, В.А. Васильев, Л.В. Панфилова, М.Е. Топчийн // Химическая физика. – 1997. - Т. 16, № 11. - С. 114-118.
119. The NASA Computer program CEA (Chemical Equilibrium with Applications). Режим доступа: <https://cearun.grc.nasa.gov/index.html>.
120. Станюкович К.П. Физика взрыва / К.П. Станюкович (ред.). Ф.А. Баум, Л.П. Орленко, К.П. Станюкович, В.П. Челышев, Б.И. Шехтер. - Москва: Наука, 1975. - 7042 с.
121. Нетлетон М. Детонация в газах / М. Нетлетон. - Москва: Мир, 1989. - 280 с.
122. Strehlow R.A. Combustion Fundamentals / R.A. Strehlow. - New York: McGraw-Hill Book Company, 1984. - 554 p.
123. Станюкович К.П. Неустановившиеся движения сплошной среды / К.П. Станюкович. - Москва: Наука, 1971. - 856 с.
124. Ландау Л.Д. Теоретическая физика. Т. VI: Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - Москва: Наука, 1986. - 736 с.
125. Николаев, Ю.А. Модель кинетики химических реакций при высоких температурах / Ю.А. Николаев // Физика горения и взрыва. – 1978. - Т. 14, № 4. - С. 73-76.
126. Николаев, Ю.А. Согласование моделей химических реакций в газах со вторым началом термодинамики / Ю.А. Николаев, Д.В. Зак // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т. 24, № 4. - С. 87-90.
127. Dabora E.K. Drop-size effects in spray detonations / E.K. Dabora, K.W. Ragland, J.A. Nicholls // XII Symposium (International) on Combustion. - Pittsburgh: Academic Press, 1969. - P. 19-25.
128. Борисов, А.А. Зона реакции при детонации двухфазных смесей / А.А. Борисов, Б.Е. Гельфанд, С.А. Губин, С.М. Когарко, А.Л. Подгребенков // Физика горения и взрыва. – 1970. - Т. 6, № 3, - С. 374-385.
129. Пинаев, А.В. Зона реакции при детонации газочапельных систем / А.В. Пинаев // Физика горения и взрыва. – 1978. - Т. 14, № 1. - С. 81-89.
130. Троцюк, А.В. Численное 2-D моделирование динамики распространения детонационной волны в запыленной метано-воздушной смеси / А.В. Троцюк, А.А. Васильев, А.В. Пинаев // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2016. - № 2. - С. 82-90.
131. Vasil'ev A.A. Safety aspects of combustion gases and vapors / A.A. Vasil'ev // Defence Industries: Science and Technology, Related to Security: Impact of Conventional Munitions on Environment and Population / Ed.: P.C. Branco, M. Shubert, J. Campos. - Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 2001. - P. 37-63.

132. Борисов, А.А. К расчету параметров детонационных волн в газах и двухфазных системах / А.А. Борисов, Б.Е. Гельфанд // Физика горения и взрыва. - 1970. - Т. 6, № 2. - С. 186–195.
133. Крикунов, Г.Н. К вопросу об учете конденсированного углерода при вычислении средней молекулярной массы продуктов детонации ацетилена / Г.Н. Крикунов, А.Ю. Потапов // Физика горения и взрыва. – 1982. - Т. 18, № 4. - С. 64-66.
134. Васильев, А.А. Образование углеродных кластеров в волнах горения и детонации газовых смесей / А.А. Васильев, А.В. Пинаев // Физика горения и взрыва. – 2008. - Т. 44, № 3. - С. 81-94.
135. Пинаев А.В. Структура детонационных волн в гетерогенных средах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.17 / Пинаев Александр Владимирович. - Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, 1997. - 407 с.
136. Siegl D. Particulate carbon: formation during combustion / D. Siegl (ed.). – Pittsburgh, Pa: Plenum Publ. Corp., 1981. - 505 p.
137. Tesner P.A. Kinetics of soot formation in pyrolysis hydrocarbons and their mixtures / P.A. Tesner, S.V. Shurupov // Combustion, Detonation, Shock Wave (Proceedings of the Zel'dovich Memorial) / S.M. Frolov (ed.). – 1994. - Vol. 2. - P. 80-82.
138. Radovic L.R. Chemistry and Physics of Carbon: A Series of Advances / New York, Basel: Marcel Dekker Inc., 2001. - Vol. 27. - 416 p.
139. Прохоров, Е.С. Приближенная модель для расчета равновесных течений химически реагирующих газов / Е.С. Прохоров // Физика горения и взрыва. - 1996. - Т. 32, № 3. - С. 77-85.
140. Николаев, Ю.А. Принципы приближенного моделирования, модель кинетики и калорическое уравнение состояния химически реагирующих газовых смесей при высоких температурах / Ю.А. Николаев // Физика горения и взрыва. - 2001. - Т. 37, № 1. - С. 139-145.
141. Щетинков Е.С. Физика горения газов / Е.С. Щетинков. - Москва: Наука, 1965. - 739 с.
142. Вестбрук, Ч. Применение химической кинетики для определения критических параметров газовой детонации / Ч. Вестбрук, П. Уртьев // Физика горения и взрыва. – 1983. - Т. 19, № 6. - С. 65-67.
143. Warnatz J. Combustion / J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble. - Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2001. - 299 p.
144. Гардинер У. мл. Химия горения / У. Гардинер мл. (ред.), Г. Диксон-Льюис, Р. Целнер, Ю. Трое, Ю. Варнатц, Р. Хэнсон, С. Салимьян, М. Френклах, А. Буркат. – Москва: Мир, 1988. - 464 с.

145. Даутов, Н.Г. Численное исследование детонации в метано- и водородовоздушных смесях за ударными волнами / Н.Г. Даутов, А.М. Старик // Физика горения и взрыва. – 1996. - Т. 22, № 1. - С. 94-110.
146. Oran E.S. Numerical simulations of unsteady combustion / E.S. Oran // Combustion, Detonation, Shock Waves. Proceedings of Zel'dovich Memorial / Eds.: A.G. Merzhanov, S.M. Frolov. - Moscow, ENAS Publ., 1995. - V. 1. - P. 228-247.
147. Oran, E.S. A numerical study of a two-dimensional H_2 - O_2 -Ar detonation using a detailed chemical reaction model / E.S. Oran, J.W. Weber, E.I. Stefaniw, M.H. Lefebvre, J.D. Anderson (Jr.) // Combustion and Flame. – 1998. - V. 113, № 1-2. - P. 147-163.
148. Taylor B.D. Numerical simulations of hydrogen detonations with detailed chemical kinetics / B.D. Taylor, D.A. Kessler, V.N. Gamezo, E.S. Oran // Proceedings of the Combustion Institute, 2013. - V. 34, № 2. - P. 2009-2016.
149. Gallier S. Numerical study of detonation wave diffraction in hydrogen based mixtures [Электронный ресурс] // S. Gallier, R. Mevel, D. Davidenko, F. Pintgen, J.E. Shepherd // 24th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS-2013), Taipei, Taiwan, 2013. - 1 электрон. опт. диск (CD ROM).
150. Gallier S. Detonation wave diffraction in H_2 - O_2 -Ar mixtures / S. Gallier, F. Le Pauld, F. Pintgen, R. Mevel, J.E. Shepherd // Proceedings of the Combustion Institute. - 2017. - V. 36, № 2. - P. 2781-2789.
151. Sjögreen B. Numerical computation of three-dimensional detonation waves on parallel computers / B. Sjögreen // Department of Scientific Computing, Report 162/1994, Uppsala University, Uppsala, Sweden, 1994.
152. Cai, W. High-order hybrid numerical simulations of two-dimensional detonation waves / W. Cai // AIAA Journal. – 1995. - V. 33, № 7. - P. 1248-1255.
153. Lindström D. Numerical computation of viscous detonation waves in two space dimensions / D. Lindström // Department of Scientific Computing, Report 178/1996, Uppsala University, Uppsala, Sweden, 1996.
154. Semenov I. Multidimensional modeling of detonation initiation in natural gas-air mixture / I. Semenov, P. Utkin, I. Akhmedyanov, N. Demidov // Proceedings of 9th International Symposium on Hazard, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions (ISHPMIE), Crakow, Poland, 2012. - Paper № 75.
155. Semenov I. Mathematical modeling of detonation initiation via flow cumulation effects / I. Semenov, P. Utkin, I. Akhmedyanov // Progress in Propulsion Physics. EUCASS book series – Advances in Aero Space Sciences / Eds.: M. Calabro, L. DeLuca, S. Frolov, L. Galfetti, O. Haidn. - M.: TORUS PRESS - EDP – Sciences, 2016. - V. 8. - P. 389-406.

156. Ham, W. Flame acceleration and deflagration-to-detonation transition in micro- and macro-channels: an integrated mechanistic study / W. Ham, Y. Gao, C.K. Law // *Combustion and Flame*. – 2017. – V. 176. – P. 285-298.
157. Nirasawa T. Numerical simulation of the multi-dimensional effects of spherical detonation by direct initiation / T. Nirasawa, A. Matsuo // *Proceedings of 7th International Symposium on Hazard, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions (ISHPMIE)*. - Saint Petersburg, Russia, 2008. - V. 2. - P. 34-40.
158. Gamezo V.N. Secondary detonation cells in systems with high activation energy / V.N. Gamezo, A.M. Khokhlov, E.S. Oran // *17th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS)*. - Heidelberg, Germany, 1999. - Paper 237.
159. Gamezo, V.N. Fine cellular structures produced by marginal detonations / V.N. Gamezo, A.A. Vasil'ev, A.M. Khokhlov, E.S. Oran // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2000. - V. 28, № 1. - P. 611-617.
160. Khokhlov A.M. Numerical study of the detonation wave structure in ethylene-oxygen mixtures / A.M. Khokhlov, J.M. Austin, F. Pintgen, J.E. Shepherd // *AIAA Paper 2004-0792 (42th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibition)*, Reno, NV, 2004.
161. Oran, E.S. Origins of the deflagration-to-detonation transition in gas-phase combustion / E.S. Oran, V.N. Gamezo // *Combustion and Flame*. – 2007. - V. 148. - P. 4-47.
162. Kessler, D.A. Simulations of flame acceleration and deflagration-to-detonation transitions in methane-air systems / D.A. Kessler, V.N. Gamezo, E.S. Oran // *Combustion and Flame*. – 2010. - V. 157, № 11. - P. 2063-2077.
163. Oran E.S. Deflagrations, detonations and deflagration-to-detonation transmission in methane-air mixtures / E.S. Oran, V.N. Gamezo, D.A. Kessler // *Naval Research Laboratory Report*, 2011, NRL/MR/6400-11-9332, Washington, DC 20375-5320.
164. Kessler, D.A. Multilevel detonation cell structures in methane-air mixtures / D.A. Kessler, V.N. Gamezo, E.S. Oran // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2011. - V. 33, № 2. - P. 2211-2218.
165. Taki, S. Numerical analysis of two-dimensional non-steady detonations / S. Taki, T. Fujiwara // *AIAA Journal*. – 1978. - Vol. 16, № 1. - P. 73-77.
166. Taki S. Numerical simulation of triple shock behavior of gaseous detonation / S. Taki, T. Fujiwara // *Proceedings of 18th Symposium (International) on Combustion*. - The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1981. - P. 1671-1680.
167. Taki S. Numerical simulations of the establishment of gaseous detonation / S. Taki, T. Fujiwara // *Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonations. Progress in Astronautics*

- and Aeronautics Ser., 94 / Eds.: J.R. Bowen, R.I. Soloukhin; A.K. Oppenheim; N. Manson - N.Y., AIAA Inc., 1983. – P. 186-200.
168. Марков, В.В. Численное моделирование образования многофронтной структуры детонационной волны / В.В. Марков // Доклады Академии Наук СССР. – 1981. - Т. 258, № 2. - С. 314-317.
 169. Oran E.S. Numerical simulations of unsteady combustion / E.S. Oran // Combustion, Detonation, Shock Waves: Proceedings of the Zel'dovich Memorial. - Moscow, 1994. - P. 228-247.
 170. Левин, В.А. Сильный взрыв в горючей смеси газов / В.А. Левин, В.П. Коробейников // Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. – 1969. - № 6. - С. 48-51.
 171. Korobeinikov, V.P. Propagation of blast waves in a combustible gas / V.P. Korobeinikov, V.A. Levin, V.V. Markov, G.G. Cherniy // Acta Astronautica. – 1972. – V. 17. – P. 529-537.
 172. Я.Б. Зельдович Я.Б. Теория детонации / Я.Б. Зельдович, А.С. Компанец. – Москва: Гостехиздат, 1955. - 268 с.
 173. Oran E.S. Numerical simulations of detonations in hydrogen-air and methane-air mixtures / E.S. Oran, J.P. Boris, T. Young, M. Flanigan, T. Burks, M. Picone // Proceedings of 18th Symposium (International) on Combustion. - The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1981. - P. 1641-1649.
 174. Kailasanath, K. Determination of detonation cell size and the role of transverse waves in two-dimensional detonations / K. Kailasanath, E.S. Oran, J.P. Boris, T.R. Young // Combustion and Flame. – 1985. - V. 61, № 3. - P. 199-209.
 175. Oran E.S. Numerical simulations of the development and structure of detonations / E.S. Oran, K. Kailasanath, R.H. Guirguis // Dynamics of Explosions. Progress in Astronautics and Aeronautics Ser. / Eds.: A.L. Kuhl, J.R. Bowen, J.-C. Leyer, A.A. Borisov. - N.Y., AIAA Inc., 1988. – V. 114. - P. 155-169.
 176. Lefebvre, M.H. The influence of the heat capacity and diluent on detonation structure / M.H. Lefebvre, E.S. Oran, K. Kailasanath, P.J. Van Tiggelen // Combustion and Flame. – 1993. - V. 95, № 1-2. - P. 206-218.
 177. Lefebvre M.H. Simulation of cellular structure in a detonation wave / M.H. Lefebvre, E.S. Oran, K. Kailasanath, P.J. Van Tiggelen // Dynamic Aspects of Detonations. Progress in Astronautics and Aeronautics Ser. / Eds.: A.L. Kuhl, J. Leyer, A. Borisov, W. Sirignano. - N.Y.: AIAA Inc., 1993. – V. 153. - P. 64-77.
 178. Kratzel T. Vorticity induced recoupling of a decoupled detonation wave // T. Kratzel, M. Fisher, E. Pantov // Proceedings of 16th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS), Cracow, 1997. - P. 168-171.

179. Pantow E. Detonation front structures in hydrogen combustion / E. Pantow, M. Fisher, T. Kratzel // Proceedings of 16th International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS), Cracow, 1997. - P. 377-380.
180. Short, M. Pulsating instability of detonation with a two-step chain-branching reaction model: theory and numerics / M. Short, G.J. Sharpe // Combustion Theory and Modelling. – 2003. - V. 7, № 2. - P. 401-416.
181. Ng, H.D. Numerical investigation of the instability for one dimensional Chapman-Jouguet detonations with chain-branching kinetics / H.D. Ng, M.I. Radulescu, A.J. Higgins, N. Nikiforakis, J.H. Lee // Combustion Theory and Modelling. – 2005. - V. 9, № 3. - P. 385-401.
182. Li, J. Numerical simulations of cellular detonation diffraction in a stable gaseous mixtures / J. Li, J. Ning, C.B. Kiyanda, H.D. Ng // Propulsion and Power Research. – 2016. - V. 5, № 3. - P. 177-183.
183. Николаев, Ю.А. Газовая детонация и ее применение в технике и технологиях (обзор) / Ю.А. Николаев, А.А. Васильев, В.Ю. Ульяницкий // Физика горения и взрыва. – 2003. - Т. 39, № 4. - С. 22-54.
184. Presles, H.N. Gaseous nitromethane and nitromethane-oxygen mixture, a new detonation structure / H.N. Presles, D. Desbordes, M. Guirard, C. Guerraud // Shock Waves. – 1996. - V. 6, № 2. - P. 111-114.
185. Desbordes D. Multi-scaled cellular detonation / D. Desbordes, H.-N. Presles // Shock Wave Science and Technology Reference Library, Vol. 6: Detonation Dynamics / F. Zhang (ed.) - Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. - P. 281-338.
186. Васильев, А.А. Монотопливо как источник бифуркационных свойств многотопливных систем / А.А. Васильев // Физика горения и взрыва. – 2014. - Т. 50, № 2. - С. 14-23.
187. Фомин П.А. Кинетика детонационных процессов в двухфазных средах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 [Электронный ресурс] / Фомин Павел Аркадьевич. – Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО АН СССР, Новосибирск, 1987. – Гл. 2,3. – Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/331154858_PhD_Fomin_PA_1987_2_and_3_chapters_scanned.
188. Ragland, K.W. Observed structure of spray detonations / K.W. Ragland, E.K. Dabora, J.A. Nicholls // Physics of Fluids. - 1968, V. 11, № 11. - P. 2377-2388.
189. Борисов, А.А. О деформации капель в зоне реакции при гетерогенной детонации / А.А. Борисов, Б.Е. Гельфанд, С.А. Губин, С.М. Когарко, А.Л. Подгребенков // Журнал прикладной механики и технической физики. - 1970, № 5. - С. 39-44.
190. Borisov, A.A. The reaction zone of two-phase detonation / A.A. Borisov, B.E. Gelfand, S.A. Gubin, S.M. Kogarko, A.L. Podgrebenkov // Astronautica Acta. – 1970. - V. 15. - P. 411-417.

191. Mitrofanov, V.V. Calculation of detonation waves in gas-droplet systems / V.V. Mitrofanov, A.V. Pinaev, S.A. Zhdan // *Acta Astronautica*. - 1979, V. 6. - P. 281-296.
192. Борисов А.А. Механизм детонации в смеси капель горючего с газообразным окислителем / А.А. Борисов, Б.Е. Гельфанд, С.А. Губин, А.В. Губанов // *Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация*. - Черногловка: Ред.-изд. отдел ОИХФ АН СССР, 1977. - С. 96-100.
193. Губин, С.А. К расчету скорости детонации в смеси горючее-газообразный окислитель / С.А. Губин, А.А. Борисов, Б.Е. Гельфанд, А.В. Губанов // *Физика горения и взрыва*. - 1978. - Т. 14, № 1. - С. 90-96.
194. Воронин Д.В. О существовании двухфронтной детонации в газокapельных системах / Д.В. Воронин // *Динамика многофазных сред (Динамика сплошной среды)*, вып. 68. - Новосибирск, 1984. - С. 35-43.
195. Воронин, Д.В. Псевдонедосжатая детонация в распылах / Д.В. Воронин, В.В. Митрофанов // *Физика горения и взрыва*. - 1985. - Т. 21, № 5. - С. 77-81.
196. Воронин Д.В. Математическое моделирование детонационных процессов в газокapельных системах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.02.05 / Воронин Дмитрий Владимирович. - Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, 1986. - 199 с.
197. Ждан, С.А. Исследование ячеистой структуры при детонации криогенной водородокислородной газозвеси / С.А. Ждан, Е.С. Прохоров // *Физика горения и взрыва*. - 2002. - Т. 38, № 5. - С. 105-110.
198. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / под ред. В.П. Глушко. - Москва: Изд-во АН СССР, 1962. - Т. 2. - 916 с.
199. Зельдович Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. - Москва: Наука, 1966. - 688 с.
200. Vasil'ev, A.A. Detonation hazards of methane mixtures / A.A. Vasil'ev, A.I. Valishev, V.A. Vasil'ev, L.V. Panfilova, M.E. Topchian // *Archivum Combustionis*. - 2000. - V. 20, № 3-4. - P. 31-48.
201. Румер Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. - Москва: Наука, 1972. - 400 с.
202. Ландау Л.Д. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - Москва: Наука, 1976. - Т. V, Ч. I. - 584 с.
203. Гельфанд Б.Е. Современное состояние и задачи исследований детонации в системе капли жидкости - газ / Б.Е. Гельфанд // *Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация*. - Черногловка: Ред.-изд. отдел ОИХФ АН СССР, 1977. - С. 28-39.

204. Ивандаев А.И. Ударные и детонационные волны в газовзвесьях / А.И. Ивандаев, А.Г. Кутушев, Р.И. Нигматулин // Итоги науки и техники, т. 16, сер. Механика жидкости и газа. Газовая динамика многофазных сред. - М.: ВИНТИ АН СССР, 1981. - С. 209-287.
205. Митрофанов В.В. Уравнение деформации жидкой капли в потоке газа за ударной волной / В.В. Митрофанов // Динамика сплошной среды, вып. 39. - Новосибирск, 1979. - С. 76-87.
206. Ламбарайс С. Экспериментальное изучение стационарного горения в ракетной камере смеси жидкого кислорода с керосином и теория горения распыленной струи / С. Ламбарайс, Л. Комбс // Детонация и двухфазное течение. - М.: Мир, 1966. - С. 270-309.
207. Ranger, A.A. Shattering of liquid drops / A.A. Ranger, J.A. Nicholls // AIAA Journal. – 1969. - V. 7, № 2. - P. 285-290.
208. Pierce, T.H. Two-phase detonation with bimodal drop distribution / T.H. Pierce, J.A. Nicholls // Astronautica Acta. – 1972. - V. 17, № 4÷5. - P. 703-713.
209. Борисов, А.А. Влияние твердых инертных частиц на детонацию горючей газовой смеси / А.А. Борисов, Б.Е. Гельфанд, С.А. Губин, С.М. Когарко // Физика горения и взрыва. – 1975. - Т. 11, № 6. - С. 909–914.
210. Таблицы физических величин / под. ред. И.К. Кикоина. - Москва: Атомиздат, 1976. - 1232 с.
211. CRC Handbook of Chemistry and Physics / ed. D.R. Linde. - 75th Edition. - Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo: CRC Press, 1994. - 2608 p.
212. Vasil'ev A.A. Gaseous detonation and its application in technique and technology [Электронный ресурс] / A.A. Vasil'ev // Proceedings of the European Combustion Meeting (ECM-2003), 2003, Belgium, Louvain-la-Neuve. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
213. Гавриленко, Т.П. Параметры детонации Чепмена-Жуге в смеси ацетилен-кислород-азот / Т.П. Гавриленко, Н.Ф. Егачев, А.Н. Краснов, М.Е. Топчийн // Физика и химия обработки материалов. - 1982. - № 3. - С. 35-38.
214. Федоров А.В. Моделирование физических и химических превращений в микро- и наночастицах металлов. Монография / А.В. Федоров, А.В. Шульгин. - Новосибирск, Издательство НГТУ, 2017. - 268 с.
215. Термические константы веществ: справочник: в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – Москва: ВИНТИ, 1965-1982.
216. The JANAF Thermochemical Tables / ed. D.R. Stull. - Washington, DC: US Department of Commerce, 1965.
217. Stull D.R. The Janaf Thermochemical Tables / D.R. Stull, H. Prohet - 2nd Edition. - NSRDS-NBS-37, Washington, DC, 1971. – 1141 p.

218. Arpentinier P. The technology of catalytic oxidations, Volume 2: Safety aspects / P. Arpentinier, F. Cavani, F. Trifiro. – Paris: Editions Technip, 2001. - 764 p.
219. Westbrook, C.K. Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames / C.K. Westbrook, F.L. Dryer // *Combustion Science and Technology*. – 1981. - V. 27, № 1-2. - P. 31-47.
220. Strickland-Constable R.F. The burning velocity of gases in relation to the ignition delay / R.F. Strickland-Constable // *Third International Symposium on Combustion and Flame, and Explosion Phenomena*, 1949. - 33 (1). - P. 229-235.
221. Soloukhin R.I. Measurement methods and basic results of shock-tube experiments / R.I. Soloukhin // *Proceedings of the 7th International Symposium on Shock Tubes*, 1969, Toronto, Canada. - University of Toronto Press, Toronto and Buffalo, 1970. - P. 662-706.
222. Васильев, А.А. О влиянии азота на параметры многофронтной детонации / А.А. Васильев // *Физика горения и взрыва*. – 1998. – Т. 34, № 1. - С. 79-83.
223. Манжале́й, В.И. О тонкой структуре переднего фронта газовой детонации / В.И. Манжале́й // *Физика горения и взрыва*. – 1977. – V. 13, № 3. - С. 470-473.
224. Манжале́й, В.И. Об устойчивости детонационных скачков в спиновой конфигурации / В.И. Манжале́й, В.В. Митрофанов // *Физика горения и взрыва*. – 1973. – Т. 9, № 5. - С. 703-710.
225. Субботин, В.А. Столкновение поперечных детонационных волн в газах / В.А. Субботин // *Физика горения и взрыва*. – 1975. – Т. 11, № 3. - С. 486-491.
226. Bull, D.C. Detonation cell structure in fuel/air mixtures / D.C. Bull, J.E. Elsworth, P.J. Shuff // *Combustion and Flame*. – 1982. – V. 45. - P. 7-22.
227. Moen I.O. Detonation length scales for fuel-air explosives / I.O. Moen, J.W. Funk, S.A. Ward, G.M. Rude, P.A. Thibault // *Progress in Astronautics and Aeronautics*, Vol. 94: Shock Waves, Explosions, and Detonations / R.I. Soloukhin, A.K. Oppenheim, N. Manson, J.R. Bowen (Eds.). - American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, VA, 1984. - P. 55-79.
228. Knustautas R. Measurements of cell size in hydrocarbon-air mixtures and prediction of critical tube diameter, critical initiation energy, and detonability limits / R. Knustautas, C. Guirao, J.H. Lee, A. Sulmistras // *Progress in Astronautics and Aeronautics*, Vol. 94: Shock Waves, Explosions, and Detonations / R.I. Soloukhin, A.K. Oppenheim, N. Manson, J.R. Bowen (Eds.). - American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, VA, 1984. - P. 23-37.
229. Васильев, А.А. Задержка воспламенения в многотопливных смесях / А.А. Васильев // *Физика горения и взрыва*. – 2007. - Т. 43, № 3. - С. 42-46.

230. Strehlow, R.A. Detonation initiation behind an accelerating shock waves / R.A. Strehlow, A.J. Crooker, R.E. Cusey // *Combustion and Flame*. – 1967. - Vol. 11, № 4. - P. 339-351.
231. Васильев А.А. Околокритические режимы газовой детонации: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.17 / Васильев Анатолий Александрович. - Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, 1995. – 386 с.
232. Arpentinier P. The Technology of Catalytic Oxidations. Vol. 1. Chemical, Catalytic & Engineering Aspects / P. Arpentinier, F. Cavani, F. Trifiro. - Paris: Editions TECHNIP, 2001. - 368 p.
233. Wittcoff H.A. Industrial Organic Chemicals, 2nd Ed. / H.A. Wittcoff, B.G. Reuben, J.S. Plotkin. - Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2004. - 662 p.
234. Hattwig M. Handbook of Explosion Prevention and Protection / M. Hattwig, H. Steen (Eds.) - Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. - 699 p.
235. Kletz, T. Fires and explosions of hydrocarbon oxidation plants / T. Kletz // *Plants/Operations Progress*. – 1988. – V. 7, № 4. – P. 226-231.
236. Kletz T. Learning from Accidents / T. Kletz. - Oxford: Gulf Professional Publishing, 2001. - 3rd Edition. - 345 p.
237. Кедринский В.К. Гидродинамика взрыва. Эксперимент и модели / В.К. Кедринский. – Новосибирск: Издательство Сибирского Отделения РАН, 2000. - 435 с.
238. Солоухин, Р.И. О пузырьковом механизме ударного воспламенения в жидкости / Р.И. Солоухин // *Доклады Академии Наук*. – 1960. - Т. 136, № 2. - С. 311-312.
239. Hasegawa T. Detonation in oxyhydrogen bubbled liquids / T. Hasegawa, T. Fujiwara // *Proceedings of 19th Symposium (International) on Combustion*, Haifa, 1982. - P. 685-683.
240. Hasegawa, T. Propagation velocity and mechanism of bubble detonation / T. Hasegawa, T. Fujiwara // *Progress in Astronautics and Aeronautics*. – 1984. - V. 94. - P. 309-319.
241. Сычев, А.И. Волна детонации в системе жидкость – пузырьки газа / А.И. Сычев // *Физика горения и взрыва*. – 1985. – Т. 21, № 3. - С. 103-110.
242. Сычев, А.И. Воспламенение системы жидкость – пузырьки газа ударной волной / А.И. Сычев // *Физика горения и взрыва*. – 1985. – Т. 21, № 2. - С. 130-134.
243. Сычев А.И. Волна детонации в системах жидкость – пузырьки газа / А.И. Сычев, А.В. Пинаев. // *Первый всесоюзный симпозиум по макроскопической кинетике и химической газодинамике. Тезисы докладов*. Черноголовка, 1984. - Т. 1, Ч. 1, № 65. - С. 54-55.
244. Сычев, А.И. Самоподдерживающаяся детонация в жидкостях с пузырьками взрывчатого газа / А.И. Сычев, А.В. Пинаев // *Журнал Прикладной механики и технической физики*. – 1986. – Т. 27, № 1. - С. 133-138.

245. Пинаев, А.В. Обнаружение и исследование самоподдерживающихся режимов детонации в системах жидкое горючее – пузырьки окислителя / А.В. Пинаев, А.И. Сычев // Доклады Академии Наук СССР. – 1986. – Т. 290, № 3. – С. 611-615.
246. Пинаев, А.В. Структура и свойства детонации в системах жидкость – пузырьки газа / А.В. Пинаев, А.И. Сычев // Физика горения и взрыва. – 1986. – Т. 22, № 3. – С. 109-118.
247. Пинаев А.В. Гетерогенная самоподдерживающаяся детонация в жидкостях с пузырьками газа / А.В. Пинаев, А.И. Сычев // Детонация и ударные волны. Материалы VIII Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. - Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1986. - С. 107-111.
248. Пинаев, А.В. Влияние физико-химических свойств газа и жидкости на параметры и условия существования волны детонации в системах жидкость – пузырьки газа / А.В. Пинаев, А.И. Сычев // Физика горения и взрыва. – 1987. – Т. 23, № 6. - С. 76-84.
249. Сычев, А.И. Влияние размера пузырьков на характеристики волн детонации / А.И. Сычев // Физика горения и взрыва. – 1995. – Т. 31, № 5. - С. 83-91.
250. Сычев, А.И. Детонационные волны в полидисперсных пузырьковых средах / А.И. Сычев // Физика горения и взрыва. – 1998. – Т. 34, № 6. - С. 71-76.
251. Сычев, А.И. Энергетические пределы существования детонационных волн в пузырьковых средах / А.И. Сычев // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30, № 1. - С. 86-91.
252. Сычев, А.И. Структура волны пузырьковой детонации / А.И. Сычев // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30, № 4. - С. 119-124.
253. Сычев, А.И. Пузырьковая детонация в полидисперсных средах / А.И. Сычев // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т. 33, № 3. - С. 114-119.
254. Сычев, А.И. Детонационные волны в многокомпонентных пузырьковых средах / А.И. Сычев // Физика горения и взрыва. – 1993. – Т. 29, № 1. - С. 110-117.
255. Сычев, А.И. Отражение волны пузырьковой детонации от твердой границы / А.И. Сычев // Физика горения и взрыва. – 2000. – Т. 36, № 3. - С. 107-113.
256. Сычев, А.И. Переход волны пузырьковой детонации в химически неактивную пузырьковую среду / А.И. Сычев // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37, № 4. - С. 96-99.
257. Сычев, А.И. Переход волны пузырьковой детонации в жидкость / А.И. Сычев // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38, № 2. - С. 99-104.
258. Пинаев, А.В. Передача пузырьковой детонации через слой инертной жидкости / А.В. Пинаев // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т. 40, № 2. - С. 105-110.

259. Кочетков, И.И. Об условиях инициирования пузырьковой детонации / И.И. Кочетков, А.В. Пинаев // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43, № 2. - С. 84-90.
260. Кочетков, И.И. Ударные и детонационные волны в жидкости и пузырьковых средах при взрыве проволоки / И.И. Кочетков, А.В. Пинаев // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48, № 2. - С. 124-133.
261. Пинаев, А.В. Критическая энергия инициирования волны пузырьковой детонации при взрыве проволоки / А.В. Пинаев, И.И. Кочетков // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 133-139.
262. Кочетков, И.И. Ударно-волновые процессы при взрыве проводников в воде и пузырьковых средах / И.И. Кочетков, А.В. Пинаев // Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51, № 6. - С. 109-119.
263. Пинаев, А.В. Иницирование объема над границей газожидкостной среды волной пузырьковой детонации / А.В. Пинаев, И.И. Кочетков // Физика горения и взрыва. – 2016. – Т. 52, № 1. - С. 96-102.
264. Bierwerth W. Tabellenbuch Chemietechnik: Daten, Formeln, Normen, Vergleichende Betrachtungen, Lernmaterialien / W. Bierwerth. - Haan-Gruiten: Europa-Lehrmitteln, 2001. - 366 p. (in German).
265. Mitropetros K. Shock induced bubble explosions in liquid cyclohexane / K. Mitropetros. - Berlin: BAM-Dissertationsreihe, 2005. - Band 11. - 179 p.
266. Blasenexplosionen in organischen Lösemitteln: Abschlussbericht zu dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Forschungsvorhaben. DFG-Geschäftszeichen: HI 876/1-4 / Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM); H. Hieronymus. – Berlin, Germany, 2007. – 32 s.
267. Chen, J.R. Experimental studies of ignition and explosions in cyclohexane liquid under oxygen oxidation conditions / J.R. Chen, S.-K. Chen // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2005. – V. 18, № 2. – P. 97-106.
268. Kedrinskii V.K. Accidental detonation in bubble liquids / V.K. Kedrinskii, Ch.L. Mader // Proceedings of 16th International Symposium on Shock Tubes and Waves, H. Groenig (Ed.), Aachen, West Germany. - 1987. - P. 371-376.
269. Замаараев, Ф.Н. Волны в химически активной пузырьковой среде / Ф.Н. Замаараев, В.К. Кедринский, Ч. Мейдер // Журнал Прикладной Механики и Технической Физики. – 1990. – Т. 31, № 2. - С. 20-26.
270. Васильев, А.А. Динамика одиночного пузырька с химически активным газом / А.А. Васильев, В.К. Кедринский, С.П. Таратута // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т. 34, № 2. - С. 121-124.

271. Нигматулин Р.И. Основы механики гетерогенных сред / Р.И. Нигматулин. - Москва: Наука, 1978. - 336 с.
272. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Часть I / Р.И. Нигматулин. - Москва: Наука, 1987. - 464 с.
273. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Часть II / Р.И. Нигматулин. -Москва: Наука, 1987. - 360 с.
274. Накоряков. Волновая динамика газо- и парожидкостных сред / В.Е. Накоряков, Б.Г. Покусаев, И.Р. Шрейбер. - Москва: Энергоатомиздат, 1990. - 248 с.
275. Кедринский, В.К. Распространение возмущений в жидкости, содержащей пузырьки газа / В.К. Кедринский // Журнал прикладной механики и технической физики. – 1968. – Т. 9, № 4. - С. 29-34.
276. Кедринский, В.К. Волновые процессы и динамика структуры неоднородных сред при импульсном нагружении / В.К. Кедринский // Журнал прикладной механики и технической физики. – 1997. - Т. 38, № 4. - С. 111-139.
277. Crowl D.A. Chemical process safety: fundamentals with applications / D.A. Crowl, J.F. Louvar. - Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall PTR, 2002. - 625 p.
278. Шагапов В.Ш. Волны в пузырьковой жидкости при наличии химических реакций в газовой фазе / В.Ш. Шагапов, Н.К. Вахитова // Проблемы нелинейной акустики: XI Международный симпозиум по нелинейной акустике / В.К. Кедринский (ред.). - Новосибирск, 1987. - Ч. 2. - С. 56-58.
279. Шагапов, В.Ш. Волны в пузырьковой системе при наличии химических реакций в газовой фазе / В.Ш. Шагапов, Н.К. Вахитова // Физика горения и взрыва. – 1989. – Т. 25, № 6. - С. 14-22.
280. Красный, Ю.П. Самоподдерживающаяся нелинейная волна детонации в жидкости с пузырьками горючего газа / Ю.П. Красный, В.В. Михо // Физика горения и взрыва. – 1989. – Т. 25, № 2. - С. 75-81.
281. Борисов, А.А. О формировании волны пузырьковой детонации / А.А. Борисов, О.В. Шарыпов // Известия СО АН СССР. Серия технических наук. – 1990. - № 2. - С. 50-59.
282. Beylich A.E. Waves in reactive bubbly liquids / A.E. Beylich, A. Gulhan // Adiabatic waves in liquid-vapor systems: IUTAM Symposium, Gottingen, FRG, 1989. – P. 39-48.
283. Кузнецов, Н.М. Структура волны и условие Чепмена-Жуге при гетерогенной детонации в жидкостях с пузырьками газа / Н.М. Кузнецов, В.А. Копотев // Доклады Академии Наук СССР. – 1989. – V. 304, № 4. - С. 850-854.
284. Кузнецов, Н.М. К теории пузырьковой детонации / Н.М. Кузнецов, В.А. Копотев // Химическая физика. – 1990. – V. 9, № 1. - С. 135-142.

285. Ляпидевский, В.Ю. О скорости пузырьковой детонации / В.Ю. Ляпидевский // Физика горения и взрыва. – 1990. – V. 26, № 4. – С. 138-140.
286. Зверев И.Н. Газодинамика горения / И.Н. Зверев, Н.Н. Смирнов. - Москва: МГУ, 1987. - 307 с.
287. Kedrinskii V.K. On the velocity of bubble detonation / V.K. Kedrinskii, Ch.L. Mader // Proceedinmgs of the 3rd International Symposium on Nonlinear Acoustics, Bergen. Norway, 1993. - P. 442-447.
288. Kedrinskii V.K. Wave amplification in chemically active bubble media / V.K. Kedrinskii, F.N. Zamaraev // Proceedings of 17th International Symposium on Shock Tubes and Waves / W. Yong (Ed.). - Bethlehem, USA, 1989. - P. 51-62.
289. Ляпидевский, В.Ю. Пузырьковая детонация в канале с упругими стенками / В.Ю. Ляпидевский // Физика горения и взрыва. – 1995. - Т. 31, № 3. - С. 146-149.
290. Ляпидевский, В.Ю. Структура детонационных волн в многокомпонентных пузырьковых средах / В.Ю. Ляпидевский // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т. 33, № 3. - С. 104-113.
291. Ждан, С.А. Детонация в двуслойной пузырьковой среде / С.А. Ждан, В.Ю. Ляпидевский // Физика горения и взрыва. – 2002. - Т. 38, № 1. - С. 123-128.
292. Ждан, С.А. О стационарной детонации в пузырьковой среде / С.А. Ждан // Физика горения и взрыва. – 2002. - Т. 38, № 3. - С. 85-95.
293. Ждан, С.А. Детонация столба химически активной пузырьковой среды в жидкости / С.А. Ждан // Физика горения и взрыва. – 2003. - Т. 39, № 4. - С. 107-112.
294. Пинаев, А.В. Пузырьковая детонация – самоподдерживающаяся уединенная волна с энерговыделением / А.В. Пинаев, И.И. Кочетков // Физика горения и взрыва. – 2007. - Т. 43, № 6. - С. 104-111.
295. Пинаев, А.В. Расчет структуры волны пузырьковой детонации с учетом дискретного расположения пузырьков / А.В. Пинаев, И.И. Кочетков // Физика горения и взрыва. – 2008. - Т. 44, № 4. - С. 116-126.
296. Кочетков, И.И. Влияние сжимаемости жидкости, теплотерь и периода индукции на структуру волны пузырьковой детонации / И.И. Кочетков // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47, № 3. – С. 107-114.
297. Нигматулин, Р.И. Взрыв пузырьковой завесы с горючей смесью газов при воздействии импульса давления / Р.И. Нигматулин, В.Ш. Шагапов, И.К. Гималтдинов, Ф.Ф. Ахмадуллин // Доклады Академии Наук. – 2003. – Т. 388, № 5. – С. 611-615.

298. Шагапов, В.Ш. Распространение детонационных волн вдоль трубчатого пузырькового кластера, находящегося в жидкости / В.Ш. Шагапов, И.К. Гималтдинов, А.Р. Баязитова, Д.С. Спевак // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47, № 3. – С. 448-456.
299. Лепихин, С.А. Инициирование детонационных волн в каналах переменного сечения, заполненных жидкостью с пузырьками горючего газа / С.А. Лепихин, М.Н. Галимзянов, И.К. Гималтдинов // Теплофизика высоких температур. – 2010. – Т. 48, № 2. – С. 234-240.
300. Баязидов, А.Р. Динамика детонационных волн в кольцевом слое круглой трубы / А.Р. Баязидов, И.К. Гималтдинов, А.М. Кучер, В.Ш. Шагапов // Известия РАН. Механика жидкости и газа. – 2013. – Т. 48, № 2. – С. 70-81.
301. Гималтдинов, И.К. Детонационные волны в многокомпонентной пузырьковой жидкости / И.К. Гималтдинов, А.М. Кучер // Теплофизика высоких температур. – 2014. – Т. 52, № 3. – С. 423-428.
302. Топольников, А.С. Динамика детонационных волн в каналах переменного сечения, заполненных пузырьковой жидкостью / А.С. Топольников, И.К. Гималтдинов // Теплофизика и аэромеханика. – 2014. – Т. 21, № 4. – С. 509-519.
303. Гималтдинов, И.К. Особенности динамики постдетонационных волн / И.К. Гималтдинов, Р.Р. Арсланбекова, Т.М. Левина // Теплофизика и аэромеханика. – 2016. – Т. 23, № 3. – С. 371-384.
304. Таратута С.П. Детонация и тепло-массообмен в двухфазных пузырьковых средах; дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Таратута Сергей Петрович. - Новосибирск: Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, 1999. - 120 с.
305. Кедринский, В.К. Взаимодействие волн в химически активных пузырьковых средах / В.К. Кедринский, В.А. Вшивков, Г.П. Дудникова, Ю.И. Шокин // Доклады Академии Наук. – 1996. – Т. 349, № 2. – С. 185-188.
306. Кедринский, В.К. Усиление ударных волн при столкновении и фокусировке в пузырьковых средах / В.К. Кедринский, В.А. Вшивков, Г.П. Дудникова, Ю.И. Шокин // Доклады Академии Наук. – 1998. – Т. 361, № 1. – С. 41-44.
307. Kedrinskii V.K. Shock amplification by bubbly systems with energy release (SABSER) / V.K. Kedrinskii, Yu.I. Shokin, V.A. Vshivkov, G.I. Dudnikova // Proceedings of 6th Japan-Russian Joint Symposium on Computational Fluid Dynamics, Nagoya, Japan, 1998. - P. 58-61.
308. Воронин, Д.В. Инициирование взрыва одиночного пузырька и пузырьковая детонация / Д.В. Воронин // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 176-186.

309. Воронин, Д.В. О возбуждении детонации в жидкости с пузырьками химически активного газа / Д.В. Воронин // Химическая физика. – 2005. – Т. 24, № 9. – С. 51-58.
310. Сычев А.И. Структура и свойства детонации в системах жидкость – пузырьки газа: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.17 / Сычев Александр Иванович. - Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО АН СССР, Новосибирск, 1986.
311. Baker, W.E. Explosion Hazards and Evaluation / W.E. Baker, P.A. Cox, P.S. Westine, J.J. Kulesz, R.A. Strehlow. – Amsterdam - Oxford - New York: Elsevier Scientific Publishing Company. 1983. - 807 p.
312. Баратов, А.Н. Пожарная безопасность / А.Н. Баратов, В.А. Пчелинцев. - М.: Издательство ассоциации строительных вузов. 2006. - 144 с.
313. Veser, G. Ignition and extinction in the catalytic oxidation of hydrocarbons over platinum / G. Veser, L.D. Schmidt // AIChE Journal. – 1996. – V. 42, № 4. - P. 1077-1087.
314. Зельдович, Я.Б. О возможности ударных волн разрежения / Я.Б. Зельдович // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 1946. - Т. 16, вып. 4. - С. 363-364.
315. Кутателадзе, С.С. Экспериментальное обнаружение ударной волны разрежения вблизи критической точки жидкость – пар / С.С. Кутателадзе, Ал.А. Борисов, А.А. Борисов, В.Е. Накоряков // Доклады АН СССР. – 1980. - Т. 252, № 3. - С. 595-598.
316. Wittcoff H.A. Industrial Organic Chemicals / H.A. Wittcoff, B.G. Reuben, J.S. Plotkin. - Hoboken: John Wiley & Sons Inc. – 2004. - 2nd Ed. - 662 p.
317. Alexander, J.M. Gas phase ignition in liquid phase air oxidation process – a recipe for disaster / J.M. Alexander // Process Safety and Environmental Protection. – 1990. – V. 68B, № 1. P. 17-23.
318. Вукалович М.П. Термодинамические свойства газов / М.П. Вукалович, В.А. Кириллин, С.А. Ремизов, В.С. Силетский, В.Н. Тимофеев. - Москва: Машгиз, 1953. - 376 с.
319. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. - Москва: Физматгиз, 1963. - 708 с.
320. Chen, J.R. Simple and safe method for determining explosion limits at elevated pressures / J.R Chen, K. Liu // AIChE Journal. – 2003. – V. 49, № 9. – P. 2427-2432.
321. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы, ГН 2.1.6.695-98. Режим доступа: <http://www.gosthelp.ru/text/GN21669598Predelnodopusti.html>; см. также <http://delta-grup.ru/bibliot/16/106.htm>.
322. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа / Л.Г. Лойцянский. - Москва: Наука, 1973. - 848 с.
323. Patent 1025752 GB. Oxidation of cyclohexane / J.A. Howell, S.W. Leslie, J. Kenneth. – 1966.

324. Chen, J.R. Safe acetoxylation of propylene: the role of oxygen / J.R. Chen, C.M. Lee // Process Safety Progress. – 2005. – V. 24, № 4. – P. 280-286.
325. Vargaftic N.B. Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases: In Normal and Dissociated States / N.B. Vargaftic. – New York: John Wiley&Sons. - 1975. – 758 p.
326. Pure Component Properties: Cyclohexane [Электронный ресурс] // Korean Thermophysical Properties Databank (2004). – Режим доступа: <https://www.thermo.com/research/kdb/hcprop/showprop.php?cmpid=470>.
327. Apel W. Experimentelle Bestimmung von Explosionsgrenzen von Cyclohexan in reinem Sauerstoff / W. Apel, K. Mitropetros, H. Hieronymus // Chemie Ingenieur Technik. – 2005. - Vol. 77, № 1-2. - P. 1-8 (in German).
328. Лаврентьев М.А. Проблемы гидродинамики и их математические модели / М.А. Лаврентьев, Б.В. Шабат. – Москва: Наука, 1973. - 416 с.
329. Bouchet, R. L'extinction des ondes par les substances pulvérisées / R. Bouchet, P. Laffitte // Comptes Rendus de l'Academy des sciences. - 1958. - V. 246. - P. 1858-1861.
330. Laffitte P. Suppression of explosion waves in gaseous mixtures by means of fine powders / Laffitte P., Bouchet R. // 7th Symposium (International) on Combustion, Butterworth, London, 1959. - P. 504-572.
331. Kauffmann, C.W. Dust, hybrid and dusty detonations / C.W. Kauffmann, P. Wolanski, A. Arisoy, P.R. Adams, B.N. Maker, J.A. Nicholls // AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics. - 1984. - V. 94. - P. 221-239.
332. Wolanski, P. The effects of inert particles on methane-air detonations / P. Wolanski, J.C. Liu, C.W. Kauffmann, J.A. Nicholls, M. Sichel // Archivum Combustionis. - 1988. - V. 8, № 1. - P. 15-32.
333. Wolinski, M. Gaseous Detonation Processes in Presence of Inert Particles / M. Wolinski, P. Wolanski // Archivum Combustionis. – 1987. - Vol. 7, No. ¾. - P. 353-370.
334. Chen, Z. Suppression effects of powder suppressant on the explosions of oxyhydrogen gas / Z. Chen, B. Fan, X. Jiang // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. - 2006. - V. 19. - P. 648-655.
335. Dong, J. Experimental investigation and numerical validation of explosion suppression by inert particles in large-scale duct / J. Dong, B. Fan, B. Xie, J. Ye // Proceedings of the Combustion Institute. - 2005. - V. 30. - P. 2361-2368.
336. Федоров, А.В. Расчет подъёма пыли за скользящей вдоль слоя ударной волной. Верификация модели / А.В. Фёдоров, И.А. Федорченко // Физика горения и взрыва. - 2005. - Т. 41, № 3. - С. 1-11.

337. Krasnyansky, M. Prevention and suppression of explosions in gas-air and dust-air mixtures using powder aerosol-inhibitor / M. Krasnyansky // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. - 2006. - V. 19. - P. 729 – 735.
338. Бедарев, И.А. Расчёт подъёма частиц из каверны, инициированного прохождением ударной волны / И.А. Бедарев, Ю.А. Гостеев, А.В. Фёдоров // Журнал прикладной механики и технической физики. - 2007. - Т. 48, № 1. - С. 24-34.
339. Chen, Z. Flame propagation through aluminium particle cloud in a combustion tube / Z. Chen, B. Fan // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. - 2005. - V. 18. - P. 13-19.
340. Siwek R. New development in explosion suppression / R. Siwek, P.E. Moore // Proceedings of the 8th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Antwerp, Belgium, 1995. - Vol. 1. - P. 539-550.
341. Siwek R. Application of detection and suppression for industrial explosion protection / R. Siwek // Proceedings of Fire Suppression and Detection Research Application Symposium, Orlando, Florida, USA, 1998.
342. Kidde UTC Fire&Security Company [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.kiddeglobal.com>.
343. ATEX Explosion Protection, LLC. [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.atexus.com>.
344. Гавриленко, Т.П. Пьезодатчик давления / Т.П. Гавриленко, Ю.А. Николаев // Физика горения и взрыва. - 1982. - Т. 18, № 3. - С. 127-129.
345. Лямин, Г.А. Пьезоэлектрики для измерения импульсных и статических давлений / Г.А. Лямин, А.В. Пинаев, А.С. Лебедев // Физика горения и взрыва. - 1991. - Т. 27, № 3. - С. 94-103.
346. Moore P.E. Explosion Suppression Overview / P.E. Moore, R. Siwek // Proceedings of the 9th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. - Barcelona, Spain, 1998. - P. 745-758.
347. Zhang, F. Transition from Deflagration to detonation in an End Multiphase Slug / F. Zhang, P.A. Thibault, S.B. Murray // Combustion and Flame. - 1998. - V. 114. - P. 13-25.
348. Казаков Ю.В. Детонационная динамика газовзвесей / Ю.В. Казаков, А.В. Федоров, В.М. Фомин // Академия наук СССР, Сибирское Отделение, Институт теоретической и прикладной механики, Препринт № 23-87. - Новосибирск, 1987. - 47 с.
349. Казаков, Ю.В. Режимы нормальной детонации в релаксирующих средах / Ю.В. Казаков, А.В. Федоров, В.М. Фомин // Физика горения и взрыва. - 1989. - Т. 25. №1. - С. 119-127.

350. Казаков, Ю.В. Расчет детонации газовой смеси при наличии инертных твердых частиц / Ю.В. Казаков, Ю.В. Миронов, А.В. Федоров // Моделирование в механике. - 1991. - Т. 5 (22), №3. - С. 152-162.
351. Fedorov A.V. Detonation of the gas mixtures with inert solid particles / A.V. Fedorov, V.M. Fomin // IUTAM Symposium on Combustion in Supersonic Flows. - Kluwer Academic Publishers, 1997. - P. 147-191.
352. Loth, E. Dusty detonation simulations with adaptive unstructured finite elements / E. Loth, S. Sivier, J. Baum // AIAA Journal. - 1997. - V. 35. - P. 1018-1024.
353. Ju, Y. Propagation and quenching of detonation waves in particle laden mixtures / Y. Ju, C.K. Law // Combustion and Flame. - 2002. - V. 129. - P. 356-364.
354. Papalexandris, M.V. Numerical simulation of detonations in mixtures of gases and solid particles / M.V. Papalexandris // Journal of Fluid Mechanics. - 2004. - V. 507. - P. 95-142.
355. Papalexandris, M.V. Influence of inert particles on the propagation of multidimensional detonation waves / M.V. Papalexandris // Combustion and Flame. - 2005. - V. 141. - P. 216-228.
356. Кутушев, А.Г. Численное исследование процесса прерывания распространения ДВ в газовзвесьях унитарного топлива слоем инертных частиц / А.Г. Кутушев, О.Н. Пичугин // Физика горения и взрыва. – 1993. – Т. 29, № 2. – С. 90-98.
357. Terao, K. Experimental study on suppression of detonation waves / K. Terao, H. Kobayashi // Japan Journal of Applied Physics. – 1982. – V. 21, № 11. – P. 1577-1579.
358. Pinaev, A.V. Suppresion of gas detonation by a dust cloud at reduced mixture pressure / A.V. Pinaev, A.A. Vasil'ev, P.A. Pinaev // Shock Waves. – 2015. - V. 25, № 3. - P. 267-275.
359. Пинаев, А.В. Результаты исследования параметров пылевой завесы в ударной трубе / А.В. Пинаев, П.А. Пинаев // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2016. - № 2. - С. 57-62.
360. Пинаев, А.В. О критических параметрах пылевой завесы, обеспечивающих полное гашение волны газовой детонации / А.В. Пинаев, А.А. Васильев, П.А. Пинаев // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2016. - № 2. - С. 113-120.
361. Федоров, А.В. Математическое моделирование подавления детонации водородо-кислородной смеси инертными частицами / А.В. Федоров, Д.А. Тропин, И.А. Бедарев // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 103-115.
362. Федоров, А.В. Определение критического размера облака частиц, необходимого для подавления газовой детонации / А.В. Федоров, Д.А. Тропин // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47, № 4. – С. 100-108.

363. Федоров, А.В. Моделирование прохождения детонационной волны через облако частиц в двухскоростной двухтемпературной постановке / А.В. Федоров, Д.А. Тропин. // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49, № 2. – С. 61-70.
364. Тропин, Д.А. Физико-математическое моделирование подавления детонации инертными частицами в смесях метан-кислород и метан-водород-кислород / Д.А. Тропин, А.В. Федоров // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50, № 5. – С. 48-52.
365. Shafiee, H. CFD simulation of particles effects on characteristics of detonation / H. Shafiee, M.H. Djavahreshkian // International Journal of Computer Theory and Engineering. – 2014. - V. 6, № 6. - P. 466-471.
366. Троцюк, А.В. Численное 2D-моделирование динамики распространения детонационной волны в запыленной метано-воздушной смеси / А.В. Троцюк, А.А. Васильев, А.В. Пинаев // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2016. - № 2. - С. 82-90.
367. Войцеховский, Б.В. Динамика шахтного взрыва и его предотвращение / Б.В. Войцеховский // Физика горения и взрыва. – 1999. - Т. 35, № 2, - С. 68-69.
368. Васильев, А.А. Оценки условий возбуждения и гашения взрывных волн при шахтных взрывах /А.А. Васильев, А.В. Пинаев, П.А. Фомин, А.В. Троцюк, В.А. Васильев, А.А. Трубицин, Д.А. Трубицина // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2016. - № 2. - С. 91-105.
369. Васильев, А.А. Что горит в шахте: метан или угольная пыль? / А.А. Васильев, А.В. Пинаев, А.А. Трубицин, А.Ю. Грачев, А.В. Троцюк, П.А. Фомин, А.В. Трилис // Физика горения и взрыва. – 2017. - Т. 53, № 1. - С. 11-18.
370. Фролов С.М. К вопросу о подавлении детонации завесами и пенами / С.М. Фролов, Б.Е. Гельфанд // Физика горения и взрыва. – 1991. - Т. 27, № 6. - С. 116-124.
371. Беликов В.В. Подавление детонации в водородовоздушных смесях / В.В. Беликов, Г.В. Беликова, В.М. Головизнин, В.Н. Семенов, Л.П. Стародубцева, А.Л. Фокин // Теплофизика высоких температур. – 1995. – Т. 33, № 3. – С. 452-457.
372. White D.R. Density induction times in very lean mixtures of D_2 , H_2 , C_2H_2 and C_2H_4 with O_2 / D.R. White // XI Symposium (International) on Combustion. - Pittsburgh: Academic Press, 1967. - P. 147-154.
373. Васильев, А.А. Расчетные и экспериментальные параметры горения и детонации смесей на основе метана и угольной пыли / А.А. Васильев, В.А. Васильев // Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. – 2016. - № 2. - С. 8-39.