

УДК 621.43.056+519.6

Д.А. ДОЛМАТОВ

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина***ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ В УДАРНЫХ И ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛНАХ**

Статья посвящена сравнительному анализу особенностей развития и дегенерации реакционных цепей при горении многокомпонентных топлив в ударных и детонационных волнах. На основании детального анализа локальной кинетики и химической термодинамики процессов в малых объемах пространства при прохождении ударных и детонационных волн установлены некоторые закономерности протекания реакций вблизи фронта волны. Установлена возможность корреляции скорости и температуры в детонационной волне с механизмами окисления углеводородных радикалов, оценен вклад отдельных процессов в суммарный калорический эффект горения.

Ключевые слова: ударная волна, детонационная волна, радикальный механизм, интенсивность реакций, скорость фронта пламени, энергия реакций.

Роль кинетических механизмов в процессах политропического горения

Использование детонационного горения, как в импульсных детонационных двигателях (ИДД) [1, 2], так и в камерах сгорания обыкновенных газотурбинных двигателей (ГТД) [3], в рамках увеличения значимости численных экспериментов для решения инженерных и научных задач, требует увеличения точности применяемых математических моделей, в частности, обоснованной детализации химической кинетики и установления взаимосвязи между кинетическими механизмами процессов и параметрами пламени. Процессы в обыкновенных ударных волнах и других объектах сходной природы (скачки уплотнения при гиперзвуковом горении, акустические волны и др.) также представляют собой значительный интерес – в том числе, благодаря недостаточной изученности эволюции кинетических механизмов окисления углеводородных топлив при переходе горения в детонацию. Неинвариантность параметров процесса относительно путей реакции достаточно хорошо исследована для упрощенных механизмов горения изобарных метано-этановых пламен [4, 5], однако для более тяжелых углеводородов, соответствующих керосиновым, бутановым и другим пламенам, как гомо-, так и гетерогенным, в настоящее время вопросы двусторонней взаимосвязи параметров возмущающих волн с химической кинетикой и термодинамикой среды остаются весьма актуальными.

В настоящей работе исследуется взаимосвязь производства-расходования некоторых контрольных компонент с параметрами среды в случае резкого

изменения давления и температуры при прохождении ударной либо детонационной волны через пространство, заполненное реагирующей или покоящейся углеводородно-воздушной смесью. Генеральный баланс реакций подвергается фильтрации при помощи традиционного анализа коэффициентов чувствительности [5]:

$$\frac{\partial E_{ij}}{\partial t} = \frac{\partial F_i}{\partial k_j} + \sum \frac{\partial F_i}{\partial c_n} E_{nj}, \quad (1)$$

причем, разумеется, скоростьопределяющий базис по умолчанию предполагается переменным для процессов различного типа. Термодинамический вклад реакций определяется как

$$\frac{\partial Q_j}{\partial t} = v_j \Delta H_j^T, \quad (2)$$

где v_j – скорость j -ой реакции;

ΔH_j^T – изменение энтальпии в j -ой реакции при температуре T .

Скорость ударной волны принята постоянной и равной скорости звука; скорость детонационных волн – переменная, задается в соответствии с экспериментальными данными [1, 2].

Физико-химические процессы зоны градиента давления

Двумя основными факторами, приводящими к резкому увеличению скорости горения и смене кинетической схемы при прохождении волн любого типа, являются скачок давления и газодинамическое (т.е., не связанное с производством энергии в ходе химических реакций) увеличение температуры.

Известны как численные, так и натурные эксперименты, демонстрирующие возникновение детонации в покоящейся топливо-воздушной смеси при интерференции ударных волн, причем средняя температура среды до момента самовоспламенения незначительно превышала 298 К за счет подвода энергии со стороны генератора возмущений. Очевидно, основным фактором инициации реакционных цепей в данном случае выступает резкое увеличение химической активности f компонентов во фронте ударной волны, растущей пропорционально парциальному давлению компонент:

$$\frac{f_i'}{f_{i0}} = \frac{a_i' p_i'}{a_{i0} p_{i0}} \approx \Pi_w, \quad (3)$$

где f_i' , f_{i0} – активности i -ой компоненты вблизи фронта волны и в невозмущенном потоке соответственно;

a_i' , a_{i0} – коэффициенты активности, в большинстве процессов $a_i' \approx a_{i0}$;

Π_w – интенсивность скачка давления в ударной (детонационной) волне.

Самовоспламенение топливо-воздушной смеси в ударной волне представляет собой развитый нестационарный процесс, детализированная кинетика которого не может быть описана при помощи традиционного подхода к фильтрации генерального баланса и концепции аррениусовых констант скорости для равновесных и квазиравновесных реакций. Значительно больший интерес представляют собой процессы в реагирующей смеси при прохождении возмущающих высокоинтенсивных волн сжатия, соответствующие местному детонационному горению либо переходу горения в детонацию в установившихся пламенах.

На рис. 1 представлены расчетные зависимости относительной интенсивности производства энергии в ходе реакций окисления углеводородов кислородсодержащими радикалами (включая OH, HO₂ и др.) для ударных волн различной интенсивности (за базовую теплопроизводительность выбрано изобарное горение, $\bar{Q}_{ox\Sigma} = 1$). Нетрудно видеть, что с ростом Π_w производство энергии в ходе химических реакций растет нелинейно, в целом хорошо коррелируя со скоростью соответствующих реакций. Вместе с тем при малой интенсивности проходящей волны (до 2 – 2,2) для всех моделируемых пламен наблюдается линейная зависимость производства тепла от интенсивности, что свидетельствует о постоянстве кинетической схемы. Также, анализ производства энергии демонстрирует крайне слабый вклад нитрозных и циановых механизмов в суммарный баланс энергии, что проявляется в полной сим-

батности кривых для кислородного и воздушного горения и вполне согласуется с невысоким (до 200 ppm в наиболее «грязных» рассматриваемых процессах горения) выходом азотных производных. Интенсивность скачка притока энергии для вышеназванных пламен для сравнительно медленной ударной волны может иметь разнообразную природу, как общего повышения интенсивности реакций, так и заброса концентрации аномальных возбужденных радикалов вблизи фронта; пиковые значения атомарных радикалов в качестве основной причины маловероятны, т.к. энергия волны сравнительно низкая.

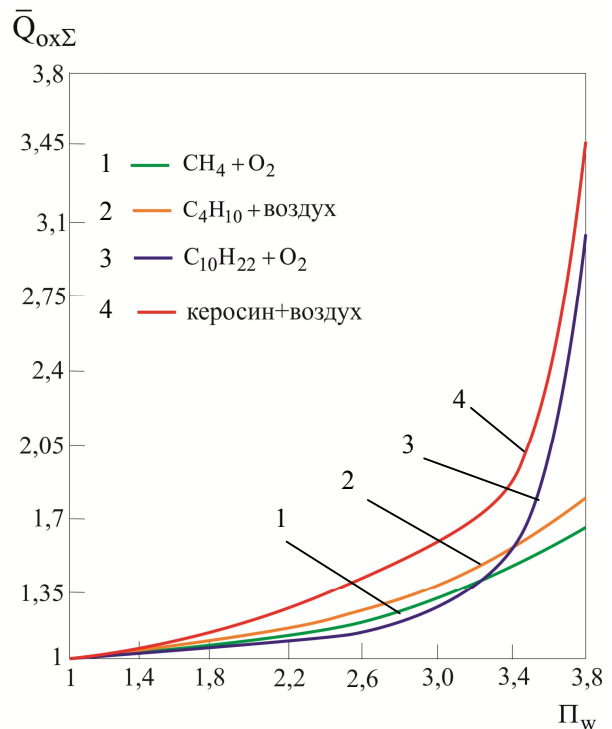


Рис. 1. Относительная интенсивность производства энергии в химических реакциях

Значительный интерес представляют собой резкие скачки энергопроизводства в декановых и керосиновых пламенах при высокой интенсивности градиента давлений (свыше 3 для декана и свыше 3,4 для керосина, рис. 1). Данный эффект может свидетельствовать как о преддетонационном характере течения, так и о принципиальной смене кинетической схемы горения.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости относительных концентраций характерных радикалов от интенсивности скачка давления в ударных волнах (см. рис. 2) и как функция скорости детонационной волны (см. рис. 3) при различных температурах невозмущенной реагирующей среды (при изобарном горении $\bar{c}_i = 1$) в реагирующей декано-кислородной смеси. В качестве контрольных веществ выбраны детерминирующий для многих многостадийных

реакций гидроксильный радикал и свойственный высокоэнергетическим процессам атомарный кислород и СНО.

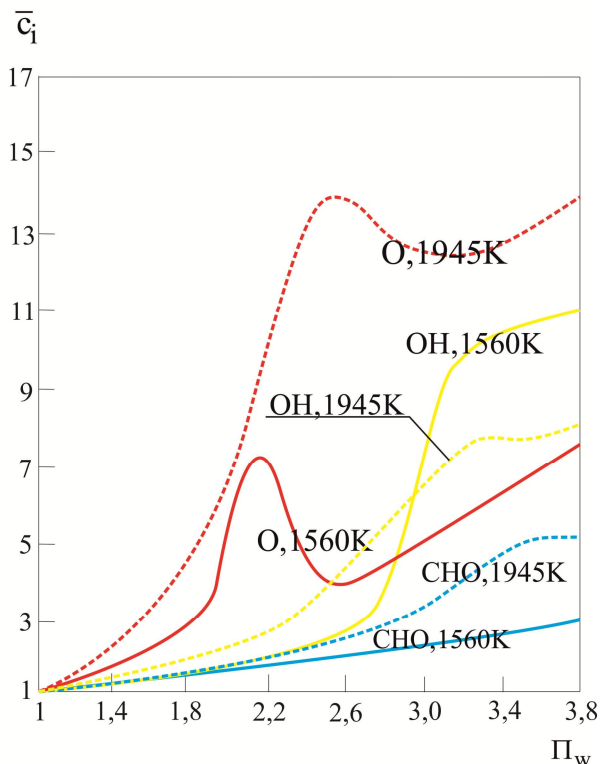


Рис. 2. Концентрации активных веществ в ударных волнах

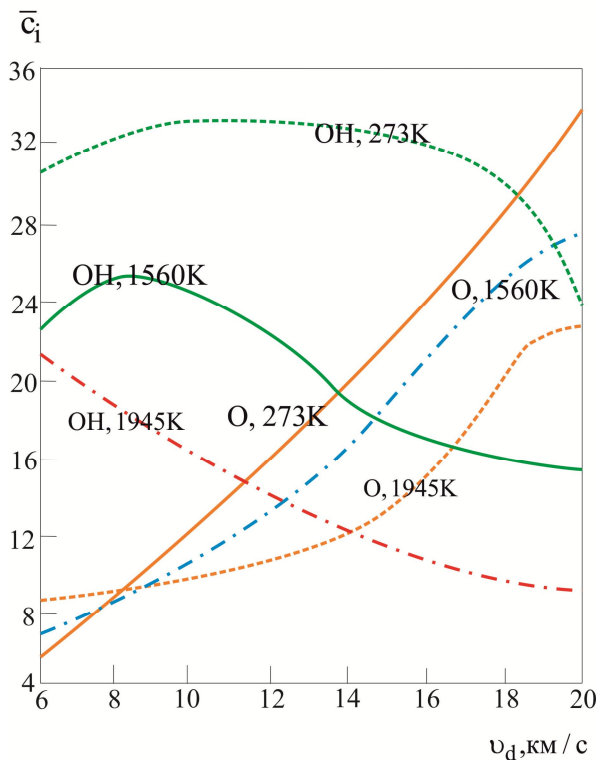


Рис. 3. Концентрации активных веществ в детонационных волнах

Все учитываемые реакции по умолчанию считаются неравновесными с достаточно малой для недетерминированности процесса константой скорости и нормальным распределением частиц по уровням возбуждения.

В ударной волне наблюдается наличие максимума как минимум одного реагента – атомарного кислородного радикала, причем для более низких изобарных температур этот максимум более ярко выражен и расположен в зоне менее интенсивного скачка давления. Данный эффект не может быть обусловлен положительным аррениусовским максимумом суммарной скорости производства-расходования O, поскольку с ростом температуры и давления в установившемся пламени, как ламинарном, так и турбулентном, концентрация данного вещества монотонно возрастает. Очевидно, основной причиной наличия экстремума является взаимодействие ударной волны с непрореагировавшими топливными кластерами, в особенности – жидкой фазой, и интенсификация дробления молекул с высоким углеродным числом, что традиционно сопровождается ростом расходования O.

Детонационные волны, вследствие значительно более сильного скачка давления и температуры, в целом приводят к увеличению концентраций всех реагентов и росту скоростей реакций с переходом большинства из них к процессам равновесной или, по крайней мере, квазиравновесной химии. Представленные на рис. 3 значения концентраций для $T=273\text{ K}$ указаны для случая распространения сформировавшейся объемной детонационной волны в инертной топливо-воздушной смеси [1], а в качестве базовых концентраций выбраны соответствующие порогу термической инициации горения.

Традиционный выход энергии в ходе реакций окисления углерода и водорода топлива в изобарных пламенах достаточно строго коррелирует с концентрацией обоих рассматриваемых реагентов (OH и O). Как видно из рис. 3, рост концентрации атомарного кислорода в окрестности фронта волны монотонен относительно скорости ее распространения, хотя и замедляется с увеличением температуры изобарного пламени (что вполне объяснимо с точки зрения роста концентрации O в изобарных турбулентных пламенах по мере увеличения эффективной температуры). Напротив, гидроксильные радикалы с увеличением скорости распространения детонации производятся менее эффективно (см. рис. 3), при температуре невозмущенного пламени 1945 K вовсе не имея максимума в рассматриваемом диапазоне. Природа данного эффекта, по-видимому, носит двойственный характер и заключается, во-первых, в развитии большого числа конкурирующих реакций, а во-вторых – с малым временем прохождения вы-

сокоскоростных детонационных волн, в результате чего довольно медленные ($\lg k = 10-13$) реакции производства ОН не успевают выработать достаточное количество вещества до перехода в запламенную зону. По-видимому, основной вклад вблизи фронта детонационной волны в окисление водорода топлива вносят реакции О- и HO_2 -типа.

Следует также отметить, что температура детонационных волн с высокой (15 км/с и выше) скоростью распространения при кислородном горении декана может варьироваться в достаточно широком диапазоне (разброс температур составляет более 1000 К).

Литература

1. Импульсные детонационные двигатели [Текст] / под общ. ред. С.М. Фролова. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2006. – 592 с.

2. Афанасьев, В.В. Управление преддетонационным ускорением пламени в полукрытых каналах с помощью электрического разряда [Текст] / В.В. Афанасьев, С.В. Ильин, Н.И. Кидин // Химическая физика. – 2001. – Т. 20, №5. – С. 12–18.

3. Долматов, Д.А. Перспективные схемы авиационных камер сгорания [Текст] / Д.А. Долматов // Авиационно-космическая техника и технология. – 2006. – № 7 (21). – С. 36–43.

4. Варнатиц, Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ [Текст] / Ю. Варнатиц, У. Маас, Р. Диббл. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 352 с.

5. Глобальные кинетические механизмы на основе ламинарного пламени для моделирования турбулентных реагирующих течений. Ч. 4. Диффузионное горение [Текст] / А.В. Евлампиев, С.М. Фролов, В.Я. Басевич, А.А. Беляев // Химическая физика. – 2001. – Т. 20, № 11. – С. 21.

Поступила в редакцию 10.03.2013, рассмотрена на редколлегии 27.03.2013

Рецензент: д-р техн. наук, проф., проф. каф. «Конструкции авиационных двигателей» Д.Ф. Симбирский, Национальный аэрокосмический ун-т им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ГОРІННЯ В УДАРНИХ ТА ДЕТОНАЦІЙНИХ ХВИЛЯХ

Д.А. Долматов

Стаття присвячена порівнювальному аналізу особливостей розвитку та виродження реакційних ланцюгів при горінні багатокomпонентних палив в ударних та детонаційних хвилях. На підставі детального аналізу локальної кінетики та хімічної термодинаміки процесів у малих об'ємах простору при проходженні ударних та детонаційних хвиль встановлено деякі закономірності протікання реакцій поблизу фронту хвилі. Встановлено можливість кореляції швидкості та температури детонаційної хвилі з механізмами окислення вуглеводневих радикалів, оцінено вклад окремих процесів у сумарний калоричний ефект горіння.

Ключові слова: ударна хвиля, детонаційна хвиля, радикальний механізм, інтенсивність реакцій, швидкість фронту полум'я, енергія реакцій.

PHYSICAL CHEMISTRY OF COMBUSTION PROCESSES IN THE SHOCK AND DETONATION WAVES

D.A. Dolmatov

The article consists the comparative analysis of reaction chains' generation and degeneration for multicomponent fuel flames in presence of shock and detonation waves. The detailed analysis of local kinetic mechanisms and chemical thermodynamic for small reaction volume near the front of shock and detonation waves has been used for ascertainment of some important reactant concentration behavior. There was discovered the possibility of correlation between the velocity and temperature of the detonation wave and hydrocarbon radical oxidation mechanism, also the energy output of several processes as part of total combustion energy production has been evaluated.

Key words: shock wave, detonation wave, radical mechanism, reaction intensity, flame front velocity, reaction energy.

Долматов Дмитрий Анатольевич – канд. техн. наук, доцент кафедры теории авиационных двигателей, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: ditrihantelson@yandex.ru.