

МОДЕЛИРОВАНИЕ БЕСПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ КРУПНЫХ КАПЕЛЬ НОРМАЛЬНЫХ И ИЗОМЕРИЗОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В УСЛОВИЯХ МИКРОГРАВИТАЦИИ*

В. Я. Басевич¹, А. А. Беляев², С. Н. Медведев³, С. М. Фролов⁴, Ф. С. Фролов⁵

Аннотация: Выполнены сравнительные расчеты горения крупных (2,8 мм) капель четырех жидких октанов — н-октана, 2-метилгептана, 2,2-диметилгексана и 2,2,4-триметилпентана — в условиях микрогравитации. Показано, что температурные зависимости, полученные для горения капель, ведут себя качественно так же, как аналогичные зависимости при самовоспламенении гомогенных топливно-воздушных смесей: у жидких капель скорости окисления и горения тоже уменьшаются по мере увеличения разветвленности молекулы от н-октана к эталонному изо-октану (2,2,4-триметилпентану). Полученный теоретический вывод соответствует результатам космического эксперимента «Зарево» с крупными каплями чистого н-додекана и изо-додекана, а также с каплями растворов н-додекан/изо-додекан разного состава.

Ключевые слова: алканы; изо-октаны; детальный кинетический механизм; многостадийность; радиационное затухание капли; беспламенное горение капли

Введение

В [1–3] и более поздних работах тех же авторов сообщалось о новом, не наблюдавшемся ранее явлении радиационного затухания сферического горячего пламени вокруг крупных (2–5 мм) одиночных капель индивидуальных углеводородных горючих (метанол и н-гептан) с их последующим низкотемпературным «холоднопламенным» (по терминологии [1–3]) горением в условиях микрогравитации на Международной космической станции (космический эксперимент FLEX — Flame Extinguishment, «Погасание пламени»), а также о расчетных исследованиях этого явления. Такое низкотемпературное горение капель без видимого пламени, т.е. беспламенное горение, иногда сопровождалось многократными вспышками горячего пламени.

В [4] на основе математической модели горения капли [5], дополненной учетом излучения сажи, и детального кинетического механизма (ДКМ) окисления и горения н-гептана [6], дополненного полуэмпирическим механизмом сажеобразования [7], воспроизведены все основные особен-

сти обнаруженного явления и предсказано существование новых режимов беспламенного горения крупных капель.

В 2017 г. совместно Роскосмосом и НАСА на Международной космической станции проводился космический эксперимент «Зарево», который стал продолжением эксперимента FLEX. Научные задачи нового космического эксперимента — изучение беспламенного горения крупных капель высших углеводородов: н-додекана и сложных изомеризованных углеводородов (2,6,10-триметилдодекана и 2,2,4,6,6-пентаметилгептана) в условиях микрогравитации.

Для выяснения механизмов сопутствующих физико-химических явлений параллельно с экспериментами проводилось математическое моделирование. Однако теперь, в отличие от [4], вместо ДКМ н-гептана применялся ДКМ окисления и горения н-додекана [8], дополненный полуэмпирическим механизмом сажеобразования [7].

В [9] расчетами показано, что после радиационного погасания горячего пламени капля н-додекана может продолжать испаряться благодаря экзотермическому низкотемпературному окислению паров

*Работа выполнена в рамках проекта РНФ (грант 14-13-00082П) и в рамках космического эксперимента «Зарево».

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, basevich@chph.ras.ru

²Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, belyaev1NF@yandex.ru

³Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, medvedevs@chph.ras.ru

⁴Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»; Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук, smfrol@chph.ras.ru

⁵Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук, f.frolov@chph.ru

горючего с многократными вспышками голубого (а не холодного!) и горячего пламени при характерной температуре 980–1000 К. Детальный анализ результатов расчета показывает, что регулярные всплески температуры возникают вследствие термического распада пероксида водорода — разветвления с выходом гидроксильных радикалов.

Проведение аналогичных расчетов для капель 2,6,10-триметилдодекана и 2,2,4,6,6-пентаметилгептана требует разработки соответствующих ДКМ. Разработка ДКМ предполагает его всестороннюю проверку и, следовательно, наличие набора экспериментальных данных, полученных в простейших условиях при разных температурах, давлениях и составах гомогенной горючей смеси: по задержкам самовоспламенения за отраженными ударными волнами, в машинах быстрого сжатия и в проточных реакторах, по скорости распространения ламинарного пламени и др.

Результаты экспериментов по горению капель не годятся для разработки ДКМ, так как являются слишком общими и осредненными и не относятся к какой-либо определенной температуре или к какому-либо определенному составу смеси (температура и состав смеси в окрестности капли существенно неравномерны по пространству и времени). Другими словами, результаты экспериментов по горению капель можно использовать только для проверки адекватности ДКМ и выяснения механизмов тех или иных физико-химических явлений, но не для его разработки.

Поскольку экспериментальных данных для указанных сложных углеводородов в настоящее время явно недостаточно, целесообразно сначала построить ДКМ для углеводородов, наиболее близких по

строению, но для которых такие данные имеются, например для изомеризованных октанов — 2-метилгептана и 2,2-диметилгексана. Учитывая, что к настоящему времени авторами уже разработаны ДКМ для *n*-октана [10] и для 2,2,4-триметилпентана (эталонного изо-октана) [11], на базе обобщенного ДКМ октанов можно проследить влияние изомеризации горючего на горение капли, т. е. приступить к решению одной из задач космического эксперимента «Зарево».

Детальный кинетический механизм

Как и в [11], при выборе важнейших реакций для обобщенного описания многостадийного окисления и горения октанов — *n*-октана, 2-метилгептана, 2,2-диметилгексана и 2,2,4-триметилпентана — используется методика аналогий.

Построение ДКМ основано на принципе неэкстенсивности, предполагающем, что низкотемпературное разветвление можно описать с помощью (1) группы реакций с одним присоединением кислорода к линейной части молекулы и (2) ограниченного числа новых компонентов: по одному главному изомеризованному компоненту, соответствующему каждому компоненту нормального строения и представляющему весь набор компонентов разного строения, но с одинаковой брутто-формулой. Дополнительно предполагали, что при окислении изомеризованных молекул важны только те элементарные акты, которые приводят к деизомеризации, т. е. к уменьшению числа присоединенных метильных групп с образованием ста-

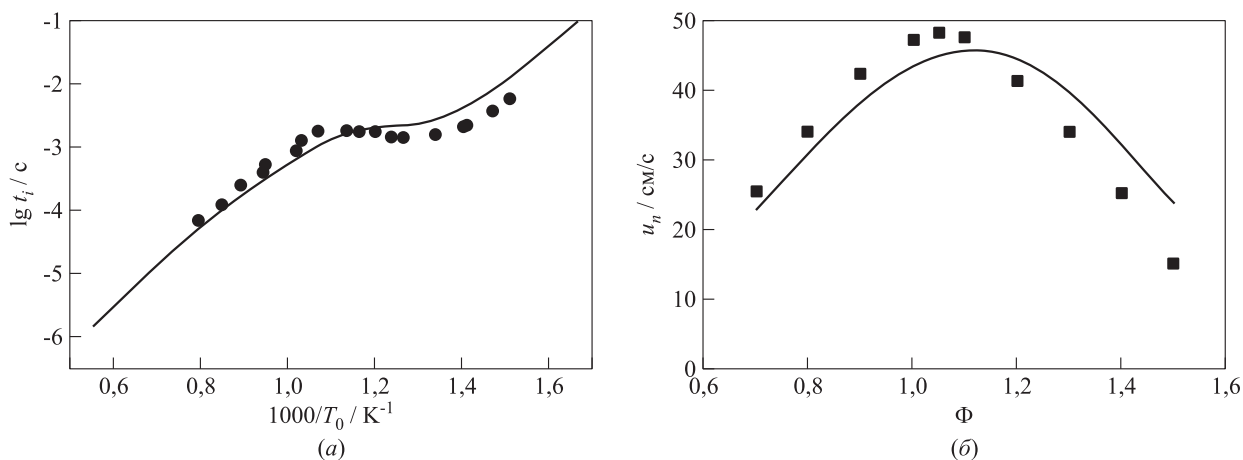


Рис. 1 Сравнение расчетных (кривые) и измеренных (значки из [13]) зависимостей задержек самовоспламенения от начальной температуры при $\Phi = 1$ и $P = 20$ ата (а) и скоростей распространения ламинарного пламени u_n от Φ при $P = 1$ ата и $T_0 = 353$ К (б) для газовых смесей изо-октана–2-метилгептана C_8H_{18} с воздухом

бильных промежуточных изомеризованных и нормальных молекул. Это означает, что в новом ДКМ не учитываются элементарные акты, в результате которых «линейная» часть молекулы увеличивается.

Суммарно новый ДКМ [12] включает 171 компонент и 2589 пар элементарных реакций (каждая реакция протекает в прямом и обратном направлениях).

Разработанный обобщенный ДКМ использовался в расчетах самовоспламенения и распространения ламинарного пламени в гомогенных смесях изо-октана–2-метилгептана C_8H_{18} с воздухом. В качестве примера на рис. 1 представлено сравнение расчетных (кривые) и измеренных (значки из [13]) зависимостей задержек самовоспламенения от начальной температуры T_0 при коэффициенте избытка горючего $\Phi = 1$ и давлении $P = 20$ ата (рис. 1, а) и скоростей распространения ламинарного пламени u_n от Φ при $P = 1$ ата

и $T_0 = 353$ К (рис. 1, б). Расчеты проведены по стандартной 0-мерной кинетической программе «КИ-НЕТ», разработанной в ИХФРАН М. Г. Нейгауз (см. рис. 1, а) и по программе [14] (см. рис. 1, б). В целом, соответствие между расчетными и измеренными данными представляется удовлетворительным.

Результаты расчетов

Разработанный обобщенный ДКМ использовался также в расчетах горения капель четырех жидких октанов (н-октана, 2-метилгептана, 2,2-диметилгексана и 2,2,4-триметилпентана) при одинаковых начальных условиях: начальном диаметре капли $D_0 = 2,8$ мм, начальной температуре воздуха 293 К и начальном давлении 1 ата. Зажигание нагретой проволокой или электрическим разрядом, применяемое в космических экспериментах, в расчетах моделировалось размещением вокруг капли сферического слоя шириной L с высокой температу-

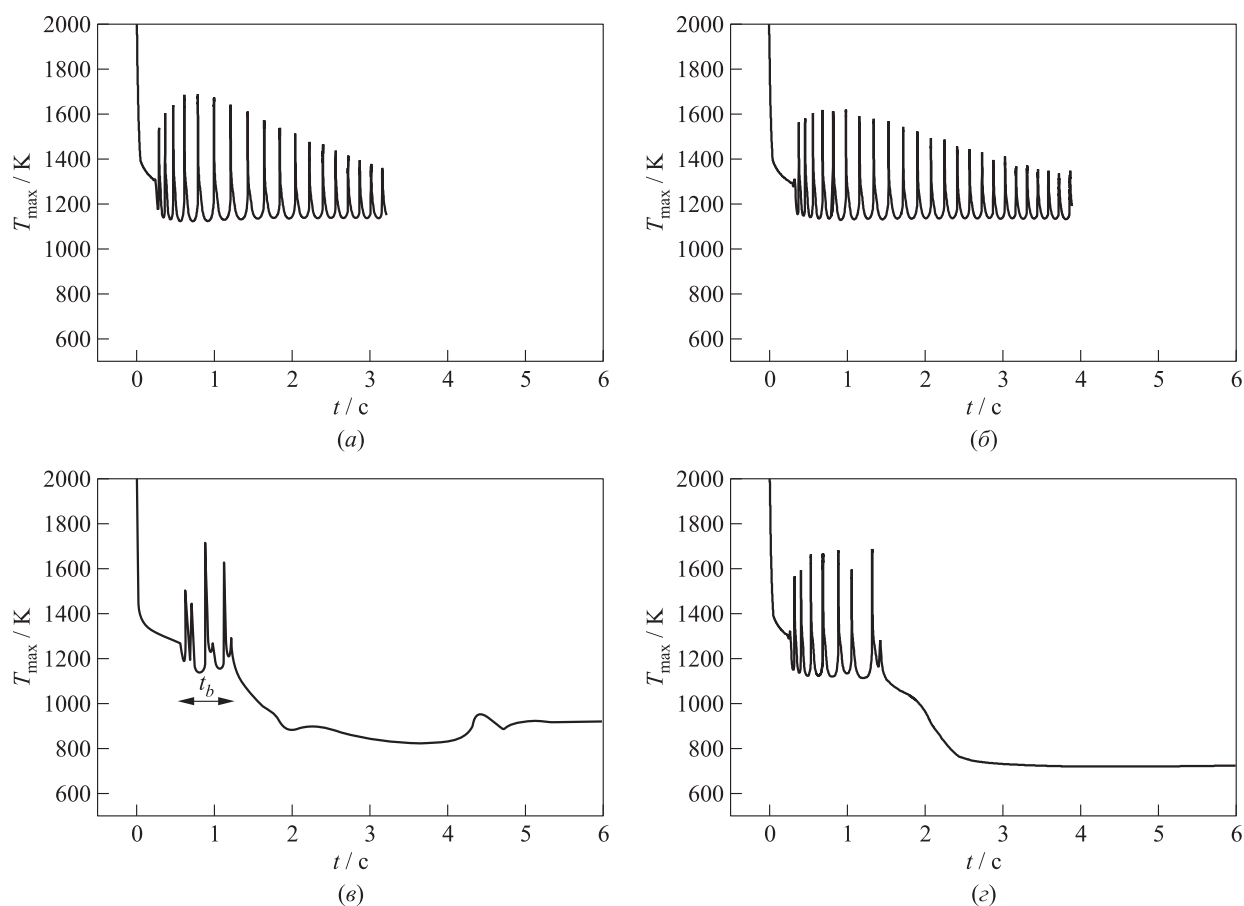


Рис. 2 Расчетные зависимости максимальной температуры газа T_{max} в окрестности капель четырех октанов: (а) н-октана; (б) 2-метилгептана; (в) 2,2-метилгексана; (г) 2,2,4-триметилпентана — при горении в воздухе в условиях микрогравитации. Давление $P = 0,1$ МПа, начальный диаметр капли $D_0 = 2,8$ мм, толщина зажигающего слоя $L = 0,525$ см

рой, приводящего к возникновению горячего пламени.

На рис. 2 проведено сравнение расчетных зависимостей максимальной температуры газа T_{\max} вокруг капель разных октанов от времени. Видно, что после радиационного затухания горячего пламени (начальный спад температуры) капли всех рассматриваемых октанов продолжают гореть, причем максимальная температура газа вокруг капли какое-то время t_b (см. рис. 2, в) не падает ниже ~ 1100 К. Горение капель сопровождается всплесками температуры, которые соответствуют вспышкам голубого и горячего пламени. Амплитуда этих всплесков и продолжительность периода времени t_b максимальны для капли н-октана (см. рис. 2, а). По мере увеличения разветвленности молекулы октана (последовательный переход от н-октана к 2-метилгептану, 2,2-метилгексану и 2,2,4-триметилпентану) изменяются амплитуда всплесков температуры и продолжительность периода t_b , а максимальная температура газа вокруг капли снижается (до 800 К на рис. 2, в и до 700 К на рис. 2, з).

Оказалось, что температурные зависимости, полученные для горения капель, ведут себя качественно так же, как аналогичные зависимости при самовоспламенении гомогенных топливно-воздушных смесей. Известно, что скорости окисления и горения гомогенных воздушных смесей нормальных и изомеризованных алкановых углеводородов в низкотемпературной области отличаются друг от друга, причем у горючих с разветвленными молекулами эти скорости меньше. Из рис. 2 следует, что у жидких капель скорости окисления и горения тоже уменьшаются по мере увеличения разветвленности молекулы от н-октана к эталонному изо-октану (2,2,4-триметилпентану).

Полученный теоретический вывод качественно соответствует результатам космического эксперимента «Зарево» с каплями чистого н-додекана и изо-додекана, а также с каплями растворов н-додекан/изо-додекан разного состава.

Заключение

Предложен обобщенный ДКМ окисления и горения разных изомеров октана. Механизм включает главные процессы, определяющие скорость реакции и образование основных промежуточных и конечных продуктов, и имеет статус неэмпирического ДКМ, так как все элементарные реакции имеют кинетическое обоснование.

Важнейшая отличительная особенность предложенного ДКМ — проявление стадийности в виде холодных и голубых пламен при низкотемператур-

ном самовоспламенении октанов. В работе выполнены сравнительные расчеты горения капель четырех жидких октанов: н-октана, 2-метилгептана, 2,2-диметилгексана и 2,2,4-триметилпентана — в условиях микрогравитации. Показано, что температурные зависимости, полученные для горения капель, ведут себя качественно так же, как аналогичные зависимости при самовоспламенении гомогенных топливно-воздушных смесей: у жидких капель скорости окисления и горения тоже уменьшаются по мере увеличения разветвленности молекулы от н-октана к эталонному изо-октану (2,2,4-триметилпентану). Полученный теоретический вывод качественно соответствует результатам космического эксперимента «Зарево» с каплями чистого н-додекана и изо-додекана, а также с каплями растворов н-додекан/изо-додекан разного состава.

Файл с данными кинетического механизма размещен на сайте www.combex.ru.

Литература

1. Dietrich D. L. MCDA/FLEX // AIAA Aerospace Sciences Meeting. — Orlando, FL, USA, 2010. doi: 10.2514/6.2010-1110.
2. Farouk T., Dryer F. L. Microgravity droplet combustion: Effect of tethering fiber on burning rate and flame structure // Combust. Theor. Model., 2011. Vol. 15. No. 4. P. 487–515. doi: 10.1080/13647830.2010.547601.
3. Nayagam V., Dietrich D. L., Ferkul P. V., et al. Can cool flames support quasi-steady alkane droplet burning? // Combust. Flame, 2012. Vol. 159. Iss. 12. P. 3583–3588.
4. Фролов С. М., Басевич В. Я., Медведев С. Н. Моделирование низкотемпературного окисления и горения капель // Докл. РАН, 2016. Т. 470. № 4. С. 427–430.
5. Басевич В. Я., Беляев А. А., Медведев С. Н., Посвянский В. С., Фролов Ф. С., Фролов С. М. Моделирование самовоспламенения и горения капель н-гептана с использованием детального кинетического механизма // Хим. физика, 2010. Т. 29. № 12. С. 50–59.
6. Басевич В. Я., Беляев А. А., Посвянский В. С., Фролов С. М. Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов: переход от C_1 – C_6 к C_7H_{16} // Хим. физика, 2010. Т. 29. № 12. С. 40–49.
7. Басевич В. Я., Медведев С. Н., Фролов С. М., Фролов Ф. С., Басара Б., Пришинг П. Макрокинетическая модель для расчета эмиссии сажи в дизеле // Горение и взрыв, 2016. Т. 9. № 3. С. 36–46.
8. Фролов С. М., Басевич В. Я., Медведев С. М., Фролов Ф. С. Низкотемпературное беспламенное горение крупной капли н-додекана в условиях микрогравитации // Хим. физика, 2018 (в печати). Т. 37. № 5ю
9. Фролов С. М., Басевич В. Я., Медведев С. Н., Фролов Ф. С. беспламенное горение крупной капли

- n*-додекана в условиях микрогравитации // Горение и взрыв, 2017. Т. 10. №3. С. 36–42.
10. Басевич В. Я., Беляев А. А., Медведев С. Н., Фролов С. М., Фролов Ф. С. Детальный кинетический механизм окисления и горения октанов // Хим. физика, 2018 (в печати). Т. 37. № 6.
 11. Басевич В. Я., Беляев А. А., Медведев С. Н., Посвянский В. С., Фролов Ф. С., Фролов С. М. Детальный кинетический механизм многостадийного окисления и горения изооктана // Хим. физика, 2016. Т. 35. № 10. С. 32–41.
 12. <http://ru.combex.org/lab1313.htm>.
 13. Sarathy S. M., Westbrook C. K., Mehl M., et al. Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of 2-methylalkanes from C₇ to C₂₀ // Combust. Flame, 2011. Vol. 158. Iss. 12. P. 2338–2357.
 14. Беляев А. А., Посвянский В. С. Алгоритмы и программы // Информ. бюлл. Гос. фонда алгоритмов и программ СССР, 1985. № 3. С. 35.

Поступила в редакцию 23.10.17

MODELING OF FLAMELESS COMBUSTION OF DROPLETS OF NORMAL AND IZOMERIZED HYDROCARBONS IN MICROGRAVITY CONDITIONS

V. Ya. Basevich¹, A. A. Belyaev¹, S. N. Medvedev¹, S. M. Frolov^{1,2,3}, and F. S. Frolov^{1,3}

¹N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation

³Scientific Research Institute for System Studies, Russian Academy of Sciences, 36-1 Nakhimovskii Prosp., Moscow 117218, Russian Federation

Abstract: Comparative calculations of combustion of droplets of four liquid octanes — *n*-octane, 2-methylheptane, 2,2-dimethylhexane, and 2,2,4-trimethyl pentane — are performed for microgravity conditions. The temperature histories obtained for droplet combustion were shown to be qualitatively similar to those obtained for self-ignition of homogeneous fuel–air mixtures: the oxidation and combustion rates of fuel droplets also decrease with the degree of branching in the molecule structure in the line from *n*-octane to reference iso-octane (2,2,4-trimethylpentane). This theoretical conclusion corresponds well with the results of space experiment “Zarevo” with droplets of pure *n*-dodecane and iso-dodecane as well as with droplets of *n*-dodecane/iso-dodecane solutions of different composition.

Keywords: alkanes; iso-octanes; detailed kinetic mechanism; multistage self-ignition; radiation quenching of droplet flame; flameless combustion of droplet

Acknowledgments

This work was partly implemented within the project of the Russian Science Foundation (grant 14-13-00082P) and within the space experiment “Zarevo.”

References

1. Dietrich, D. L. 2010. MCDA/FLEX. *AIAA Aerospace Sciences Meeting*. Orlando, FL. doi: 10.2514/6.2010-1110.
2. Farouk, T., and F. L. Dryer. 2011. Microgravity droplet combustion: Effect of tethering fiber on burning rate and flame structure. *Combust. Theor. Model.* 15(4):487–515. doi: 10.1080/13647830.2010.547601.
3. Nayagam, V., D. L. Dietrich, P. V. Ferkul, et al. 2012. Can cool flames support quasi-steady alkane droplet burning? *Combust. Flame* 159(13):3583.
4. Frolov, S. M., V. Ya. Basevich, and S. N. Medvedev. 2016. Modeling of low-temperature oxidation and combustion of droplets. *Dokl. Phys. Chem.* 470(2):150–153.
5. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, S. N. Medvedev, V. S. Posvyanskii, F. S. Frolov, and S. M. Frolov. 2010. Simulation of the autoignition and combustion of *n*-heptane droplets using a detailed kinetic mechanism. *Russ. J. Phys. Chem B* 4(6):995–1004.
6. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, V. S. Posvyanskii, and S. M. Frolov. 2010. Mechanism of the oxidation and combustion of normal paraffin hydrocarbons: Transition from

- C₁–C₆ to C₇H₁₆. *Russ. J. Phys. Chem. B* 4(6):895–994.
7. Basevich, V. Ya., S. N. Medvedev, S. M. Frolov, F. S. Frolov, B. Basara, and P. Priesching 2016. Makrokineticheskaya model' dlya rascheta emissii sazhi v dizele [Macrokinetic model for calculation of soot emissions in diesel engine]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 9(3):36–46.
 8. Frolov, S. M., V. Ya. Basevich, S. M. Medvedev, and F. S. Frolov. 2018 (in press). Nizkotemperaturnoe besplamennoe gorenie krupnoy kapli n-dodekana v usloviyakh mikrogravitatsii [Low-temperature flameless combustion of a large drop of n-dodecane under microgravity conditions]. *Russ. J. Phys. Chem. B* 37(5).
 9. Frolov, S. M., V. Ya. Basevich, S. N. Medvedev, and F. S. Frolov. 2017. Besplamennoe gorenie krupnoy kapli n-dodekana v usloviyakh mikrogravitatsii [Flameless burning of large n-dodecane drops in microgravity conditions]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 10(3):36–42.
 10. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, S. M. Medvedev, S. M. Frolov, and F. S. Frolov. 2018 (in press). Detal'nyy kineticheskiy mekhanizm okisleniya i gorenija oktanov [Detailed kinetic mechanism of oxidation and burning of octanes]. *Russ. J. Phys. Chem. B* 37(6).
 11. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, S. N. Medvedev, V. S. Posvyanskii, F. S. Frolov, and S. M. Frolov. 2016. A detailed kinetic mechanism of multistage oxidation and combustion of isooctane. *Russ. J. Phys. Chem. B* 10(5):801–809.
 12. <http://ru.combex.org/lab1313.htm> (accessed December 25, 2017).
 13. Sarathy, S. M., C. K. Westbrook, M. Mehl, *et al.* 2011. Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of 2-methylalkanes from C₇ to C₂₀. *Combust. Flame* 158(12):2338–2357.
 14. Belyaev, A. A., and V. S. Posvyanskiy. 1985. Algoritmy i programmy [Algorithms and programs]. *Inform. byull. Gos. fonda algoritmov i programm SSSR* [Inform. Bull. of the State Fund of Algorithms and Programs of the USSR] 3:35.

Received October 23, 2017

Contributors

Basevich Valentin Ya. (p. 1926) — Doctor of Science in technology, professor, chief research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; basevich@chph.ras.ru

Belyaev Andrey A. (b. 1954) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; belyaevIHF@yandex.ru

Medvedev Sergey N. (b. 1985) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; medvedevs@chph.ras.ru

Frolov Sergey M. (b. 1959) — Doctor of Science in physics and mathematics, head of department, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; professor, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; senior research scientist, Scientific Research Institute for System Studies, Russian Academy of Sciences, 36-1 Nakhimovskii Prosp., Moscow 117218, Russian Federation; smfrol@chph.ras.ru

Frolov Fedor S. (b. 1981) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; research scientist, Scientific Research Institute for System Studies, Russian Academy of Sciences, 36-1 Nakhimovskii Prosp., Moscow 117218, Russian Federation; f.frolov@chph.ru