

УДК 234.465+534.222

# МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНО-ВОЛНОВОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ ВЗРЫВА ОДИНОЧНЫХ ПУЗЫРЬКОВ, НАХОДЯЩИХСЯ В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГОРЮЧИХ

П. А. Фомин

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, pavel\_fomin@mail.ru  
Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск

Разработана физико-математическая модель ударно-волнового инициирования взрыва кислородсодержащих пузырьков, находящихся в жидких углеводородных горючих. Модель использована для расчета взрыва пузырьков, в которых начальная концентрация паров горючего находится вне концентрационных пределов воспламенения. Показана принципиальная возможность конденсации паров горючего при сжатии переобогащенного горючим пузырька, находящегося в жидком циклогексане при относительно высокой начальной температуре. Конденсация приводит к снижению концентрации горючего в газе меньше верхнего концентрационного предела воспламенения. В результате становится возможным взрыв первоначально негорючего пузырька. Сделана оценка скорости конденсации. Она достаточно велика, чтобы существенно изменить химический состав газа за время первой пульсации пузырька. Выполнен расчет взрывных пределов пузырька в зависимости от начального давления, температуры и амплитуды ударной волны. Учет конденсации приводит к расширению области взрывных пределов. Рассмотрены пузырьковые жидкости (2-этилгексанол и кумол), в которых концентрация паров горючего изначально меньше нижнего концентрационного предела воспламенения. Показано, что испарение жидкости, вызванное механическим перемешиванием фаз, может сместить химический состав газа внутрь области воспламенения, что при соответствующем росте температуры газа приводит к взрыву пузырька. Результаты расчетов соответствуют экспериментальным данным. Впервые на качественном уровне рассмотрены взрывные процессы в пузырьковых средах, содержащих жидкое монотопливо. Высказано предположение о возможности многократного взрыва одиночного пузырька при его нагружении серией ударных волн и многократного прохождения детонационной волны по жидкости с распределенными в ней пузырьками, что может быть использовано для генерации серии мощных акустических сигналов в окружающем пространстве.

Ключевые слова: пузырьковая смесь, взрывной предел, взрывобезопасность, математическое моделирование.

## ВВЕДЕНИЕ

Широкое распространение в химической промышленности получило жидкофазное окисление углеводородов, проводимое при всплывании в нем кислородсодержащих пузырьков при повышенных давлениях и температурах (например, жидкофазное окисление циклогексана ( $C_6H_{12}$ ) [1]).

Традиционно считается, что для предотвращения взрыва газовой смеси необходимо, чтобы ее химический состав 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) [2]. Тем не менее выполнение указанного условия может оказаться недостаточным для обеспечения взрывобезопасности. Так, в присутствии катализаторов газовые смеси могут оставаться взрывоопасными даже в случае, когда их состав находится вне КПВ [3, 4]. Известно также, что область между концентрационными пределами воспламенения может быть расширена в присутствии капель горючего или тумана [5]. В настоящей работе теоретически исследована принципиальная возможность ударно-волнового инициирования одиночных пузырьков, концентрация паров горючего в которых находится вне области воспламенения (превышает ВКПВ или

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 211, задание № 2014/140).

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 (время насыщения пузырька парами горючего пренебрежимо мало по сравнению с временем его движения внутри химического реактора [6]).

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 увеличивается, 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. 1). Будем называть такую газовую смесь переобогащенной тяжелым углеводородным горючим.

Отметим, что если концентрация паров тяжелого углеводородного горючего в газовой смеси достаточно велика, то показатель адиабаты смеси  $\gamma$  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 на качественном уровне 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  $T$ ,  $p$ ,  $\rho$  — температура, давление и плотность газа,  $R$  — радиус пузырька, индекс 0 соответствует начальному состоянию. Как видно из приведенных фор-

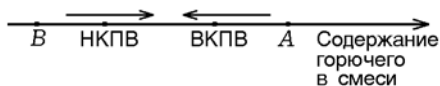


Рис. 1. Изменение состава газа в пузырьке вследствие конденсации паров горючего и испарения жидкой фазы

мул, вследствие адиабатического сжатия газовой смеси с показателем  $\gamma = 1$  температура газа постоянна, а давление газовой смеси (и парциальное давление паров горючего) растет. Поскольку давление насыщенных паров зависит от температуры (а она при  $\gamma = 1$  постоянна), следует ожидать, что парциальное давление горючего превысит давление насыщенных паров и это приведет к конденсации паров горючего.

Если сжатие пузырька ведет к конденсации паров горючего, то молярная доля горючего в пузырьке уменьшается и химический состав газа может сместиться в область между концентрационными пределами воспламенения (см. рис. 1). Температура газа в пузырьке также повышается 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 концентрационными пределами 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. Для большинства газовых смесей конденсация паров происходит лишь при понижении температуры, в том числе при охлаждении, вызванном адиабатическим расширением (как в камере Вильсона). Это связано с тем, что для большинства газовых смесей величина  $\gamma - 1$  недостаточно мала.

Принципиальная возможность конденсации паров горючего при адиабатическом сжатии пузырька и, соответственно, принципиальная возможность ударно-волнового инициирования переобогащенного горючим газового пузырька впервые отмечены в работе [7]. Но вопрос о влиянии конденсации паров горючего на ударно-волновую динамику и воспламенение пузырька, на параметры и состав газа в пузырьке до и после инициирования, равно как и вопрос о скорости конденсационного процесса, до сих пор остается открытым. В настоящей работе проведено такое исследование.

Модели динамики и взрыва одиночного пузырька, инициированного ударной волной, в которых учитываются сжимаемость и вяз-

кость 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 работах [8–12]. В моделях [10–12] учитывается также образование частиц конденсированного углерода (сажи) в продуктах реакции. Параметры моделей оптимизированы с учетом экспериментальных данных. Термодинамические параметры смеси описывали по моделям химической кинетики, представленным в работах [13–16]. 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 работе модель динамики и взрыва кислородсодержащего пузырька в жидком циклогексане [10–12] модифицирована с целью учета возможной конденсации паров горючего. В рамках модифицированной модели на каждом шаге интегрирования системы обыкновенных дифференциальных уравнений до момента воспламенения 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 первом приближении она предполагается мгновенной. 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. Предполагается, что в конце периода индукции пузырек воспламеняется. В этот момент всё сконденсированное ранее горючее испаряется, протекает химическая реакция и газовая смесь переходит в состояние химического равновесия. В дальнейшем по мере осцилляций пузырька происходит сдвиг химического равновесия. 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.

Начальное давление и температура, при которых воспламеняется кислородсодержащий

пузырек в жидком циклогексане при различных амплитудах ударной волны (взрывные пределы пузырька), рассчитаны в [17] без учета конденсации паров горючего. 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 пузырьках становится меньше давления насыщенных паров, жидкость испаряется. Этот обратный по отношению к конденсации процесс может иметь место на стадии расширения пузырька, если он не воспламенился на стадии сжатия. Рассмотрение такого процесса находится за рамками настоящей работы.

Известно (см., например, [18]), что в пересыщенном паре, в котором изначально отсутствуют зародыши жидкой фазы, происходят флуктуации. В результате молекулы пара слипаются, образуя молекулярные комплексы — зародыши жидкой фазы. Сверхкритические зародыши (размером больше критического) устойчивы и обнаруживают тенденцию к дальнейшему росту и превращению в капли жидкости. Кроме того, внутри газового пузырька возможно появление дополнительных центров конденсации. Например, схлопывание пузырька при его ударно-волновом нагружении сопровождается образованием кумулятивной струи жидкости, пробивающей пузырек насквозь [19–21]. Струя 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 размером несколько миллиметров, нагружаемых ударной волной с амплитудой в десятки атмосфер, характерное время схлопывания равно нескольким десяткам микросекунд [9–11, 20, 21]. Возникает вопрос, является ли 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). В противном случае конденсация не произойдет, несмотря на потенциальную возможность. Чтобы ответить на данный вопрос, сле-

лана оценка сверху характерного времени конденсации  $t_m$ . Для простоты рассматривалась конденсация паров горючего лишь на поверхности микрокапель, возникающих при диспергировании кумулятивной струи 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 него зародышей сверхкритического размера является более точной и приводит к уменьшению значения  $t_m$  по сравнению с полученным в рамках данной работы. Но проведение такой более точной (но и более громоздкой) оценки не требуется, поскольку учет конденсации только на поверхности распыленных микрокапель уже дает достаточно малое значение  $t_m$ .

Будем называть газовые смеси бедными, если концентрация паров горючего в них меньше НКПВ (точка  $B$  на рис. 1). Экспериментальные данные показывают, что при нагружении ударной волной бедные парами горючего пузырьки могут, тем не менее, взрываться. Например, в работе [21] исследовано ударно-волновое нагружение пузырьков воздуха, помещенных в 2-этилгексанол ( $C_8H_{18}O_2$ ) и кумол ( $C_9H_{12}$ ) при  $p_0 = 1$  атм,  $T_0 = 293$  К. НКПВ 2-этилгексанола равен 0.85 %, кумола — 0.8 %. В то же время молярная доля паров горючего в пузырьках при таких начальных условиях равна 0.23 и 0.43 % соответственно. То есть концентрация паров горючего в пузырьках меньше НКПВ. Экспериментально зарегистрированное инициирование пузырьков свидетельствует, что в процессе сжатия в ударной волне происходит обогащение газа в пузырьках парами горючего. Вопрос о том, какой механизм межфазного массообмена смещает химический состав газа в пузырьке внутрь КПВ (смещение из точки  $B$  на рис. 1), проанализирован ниже.

Несмотря на широкий фронт исследования взрывных процессов в химически активных пузырьковых смесях, вне рамок теоретического и экспериментального изучения остался еще один класс пузырьковых смесей, а именно смесей, содержащих жидкое монотопливо, т. е. горючее, способное к разложению и выделению тепла даже без реакции с окислителем.

К числу жидких монотоплив относятся, например, гидразин и перекись водорода. В настоящей работе впервые на качественном уровне изучались взрывные процессы в пузырьковых средах, включающих в себя жидкое монотопливо (взаимодействие одиночного пузырька с серией ударных волн и прохождение детонационной волны по жидкости с распределенными в ней пузырьками). Показано, что взрывное поведение таких пузырьковых смесей должно иметь ряд существенных особенностей, отличающих эти смеси от всех остальных химически активных пузырьковых сред. Предложено использовать пузырьковые смеси, содержащие жидкое монотопливо, для генерации серии сильных звуковых волн в жидкости.

## МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ И ВЗРЫВА ПУЗЫРЬКА С УЧЕТОМ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ ГОРЮЧЕГО

Начальный состав газа в пузырьке следующий:  $\alpha_0^f C_6H_{12} + \alpha_0^{O_2} O_2 + \alpha_0^{N_2} N_2$ , где  $\alpha_0^f, \alpha_0^{O_2}, \alpha_0^{N_2}$  — молярные доли горючего, кислорода, азота ( $\sum_i \alpha_0^i = 1$ ), причем пары горючего являются насыщенными [6]. Начальная молярная масса газа равна  $\mu_0 = \alpha_0^f \mu^f + \alpha_0^{O_2} \mu^{O_2} + \alpha_0^{N_2} \mu^{N_2}$ , где  $\mu^{O_2}, \mu^{N_2}, \mu^f$  — молярные массы кислорода, азота, циклогексана.

Полагалось, что во время нагружения ударной волной и в процессе последующих пульсаций пузырек сохраняет сферическую форму. Динамика пузырька описывалась общепринятым уравнением Рэля с дополнениями, принимающими во внимание потери энергии, вызванные вязким трением и акустическим излучением пузырька [9, 20]:

$$z \frac{dy}{dt} + \frac{3}{2} \frac{1}{z} y^2 = \left[ \frac{1}{p_0} \left( p - \frac{2\sigma_l}{R} \right) - \frac{4}{z} \frac{\rho_l \nu_l}{p_0} y - \right. \\ \left. - 3 \frac{\rho_0}{z^3 p_0} \frac{R_0}{C_l} \left( 1 + \frac{p - p_{sh}}{B - p_{sh}} \right)^{-\frac{1}{n}} \frac{dp}{d\rho} y - \right. \\ \left. - \frac{p_{sh}}{p_0} \right] \frac{p_0}{\rho_l R_0^2}, \quad (1)$$

$$\frac{dz}{dt} = y, \quad (2)$$

$$z = \frac{R}{R_0}. \quad (3)$$

Здесь  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $\nu$  — кинематическая вязкость,  $z$  и  $y$  — безразмерный радиус пузырька и скорость его изменения,  $t$  — время,  $p_{sh}$  — давление ударной волны, которое полагалось постоянным, константы  $B$  и  $n$  — параметры хорошо известного уравнения состояния жидкости Тэта,  $B = \rho_l C_l^2/n$ ,  $C$  — скорость звука; индексом 0 обозначено начальное состояние, индексом  $l$  — параметры жидкости. Момент времени  $t = 0$  соответствует началу сжатия пузырька.

Газ является идеальным:

$$\frac{p}{\rho} = \frac{\Re T}{\mu}, \quad (4)$$

где  $\Re$  — универсальная газовая постоянная. 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 в период индукции изменяется при наличии конденсации паров горючего:

$$\mu = \mu_0 \frac{1 - M_l/M_0}{1 - M_l \mu_0/M_0 \mu^f}, \quad (5)$$

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

$$U = \beta^f U^f + \beta^{O_2} U^{O_2} + \beta^{N_2} U^{N_2}. \quad (6)$$

Внутреннюю энергию кислорода и азота  $U^{O_2}$  и  $U^{N_2}$  можно рассчитать по [22–25]. Внутреннюю энергию паров горючего  $U^f$  можно найти в справочниках [26–28]. Массовые доли компонентов вычисляли по формулам

$$\beta^f = \frac{(\mu^f/\mu_0)\alpha_0^f - M_l/M_0}{1 - M_l/M_0},$$

$$\beta^{O_2} = \frac{(\mu^{O_2}/\mu_0)\alpha_0^{O_2}}{1 - M_l/M_0}, \quad \beta^{N_2} = \frac{\mu^{N_2}\alpha_0^{N_2}}{\mu^{O_2}\alpha_0^{O_2}}\beta^{O_2}.$$

Полагалось, что процесс сжатия пузырька является адиабатическим (межфазные процессы тепло- и массообмена на поверхности пузырька отсутствуют) и описывается формулами, предложенными в [16]:

$$\frac{dT}{d\rho} = \frac{\Re T}{\rho \mu U_T}, \quad (7)$$

$$\gamma = 1 + \frac{\rho}{T} \frac{dT}{d\rho}. \quad (8)$$

Производная  $U_T$  — алгебраическая функция, зависящая от температуры  $T$ . Она может быть вычислена из (6) с использованием соответствующих алгебраических формул для расчета  $U^f$ ,  $U^{O_2}$ ,  $U^{N_2}$ .

Плотность газа внутри пузырька рассчитывали по формуле

$$\rho = \frac{M_0 - M_l}{(4/3)\pi R^3}. \quad (9)$$

Начальная масса газа в пузырьке равна  $M_0 = (4/3)\pi R_0^3 \rho_0$ . Начальные условия для пузырька и газа:  $R = R_0$ ,  $z = 1$ ,  $y = 0$ ,  $T = T_0$ ,  $p = p_0$ ,  $\rho = \rho_0$ ,  $\mu = \mu_0$ ,  $M_l = 0$ .

Если конденсации нет ( $M_l = 0$ ), дифференциальные уравнения (1), (2), (7) совместно с (3), (4), (9) и формулами для расчета внутренней энергии и ее производной по температуре представляют собой замкнутую систему уравнений, описывающую параметры газа и пузырька ( $R$ ,  $z$ ,  $y$ ,  $p$ ,  $T$ ,  $\rho$ ) до взрыва. Отметим, что в этом случае  $\mu = \mu_0$ ,  $\beta^f = \beta_0^f$ ,  $\beta^{O_2} = \beta_0^{O_2}$ ,  $\beta^{N_2} = \beta_0^{N_2}$ . 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 разбивается на два последовательных промежуточных шага («расщепление» по физическим процессам). Первый из них — сжатие пузырька без межфазных процессов переноса. После этого реализуется мгновенная конденсация при постоянных параметрах пузырька ( $R$ ,  $z$ ,  $y$ ), в результате которой происходит скачкообразное изменение термодинамических параметров, химического состава и плотности газа. Схема алгоритма представлена на рис. 2.

Переменные системы уравнений при  $t = t_i$  обозначаем индексом  $i$ :

$$t = t_i, \quad R = R_i, \quad z = z_i, \quad y = y_i, \quad p = p_i,$$

$$T = T_i, \quad \rho = \rho_i, \quad \mu = \mu_i, \quad M_l = M_{l_i},$$

соответствующие параметры в момент времени  $t_{i+1} = t_i + \Delta t_i$  — индексом  $i + 1$ , пара-

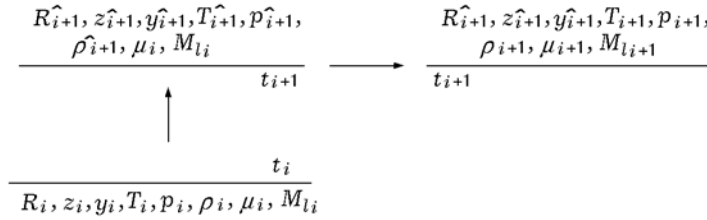


Рис. 2. Схема расчета динамики пузырька в период индукции при наличии конденсации ( $\mu_{i+1}^\wedge = \mu_i$ ,  $M_{l_{i+1}}^\wedge = M_{l_i}$ ,  $U_{l_{i+1}}^{f\wedge} = U_{l_i}^f$ ,  $R_{i+1} = R_{i+1}^\wedge$ ,  $z_{i+1} = z_{i+1}^\wedge$ ,  $y_{i+1} = y_{i+1}^\wedge$ )

метры пузырька и газа после первого промежуточного шага интегрирования — индексом  $\wedge$ . Введем также следующие обозначения:

$$U_i = U(T_i), U_{i+1}^\wedge = U(T_{i+1}^\wedge), U_{i+1} = U(T_{i+1}),$$

$$U_i^f = U_l^f(T_i), U_{i+1}^f = U_l^f(T_{i+1}).$$

Поскольку на первом шаге интегрирования межфазные процессы переноса отсутствуют, справедливы 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 (1), (2), (7) совместно с (3), (4), (9) и формулами для расчета внутренней энергии и ее производной по температуре. Отметим, что  $\mu_{i+1}^\wedge = \mu_i$ ,  $(\beta^f)_{i+1}^\wedge = (\beta^f)_i$ ,  $(\beta^{O_2})_{i+1}^\wedge = (\beta^{O_2})_i$ ,  $(\beta^{N_2})_{i+1}^\wedge = (\beta^{N_2})_i$ .

Второй промежуточный шаг интегрирования полагается мгновенным при постоянных параметрах пузырька. Таким образом,

$$R_{i+1} = R_{i+1}^\wedge, z_{i+1} = z_{i+1}^\wedge, y_{i+1} = y_{i+1}^\wedge.$$

Параметры  $p_{i+1}$ ,  $T_{i+1}$ ,  $\rho_{i+1}$ ,  $\mu_{i+1}$ ,  $M_{l_{i+1}}$  рассчитываются по уравнениям (4), (5), (9), уравнению баланса энергии

$$\begin{aligned} U_{i+1}^\wedge(M_0 - M_{l_i}) + U_{l_{i+1}}^{f\wedge} M_{l_i} &= \\ &= U_{i+1}(M_0 - M_{l_{i+1}}) + U_{l_{i+1}}^f M_{l_{i+1}}, \end{aligned}$$

условию

$$p_{i+1}^f = p_{sat_{i+1}}^f$$

и формулам для массовых долей компонентов, внутренней энергии и ее производной по температуре. Здесь

$$p_{i+1}^f = \alpha_{i+1}^f p_{i+1},$$

$$\alpha_{i+1}^f = \frac{\alpha_0^f(\mu/\mu_0) - (M_l/M_0)(\mu/\mu^f)}{1 - M_l/M_0}.$$

Давление насыщенных паров циклогексана  $p_{sat}^f$  (МПа) рассчитывается по формуле, представленной в [29]:

$$p_{sat}^f = 10^{d-3}, \quad d = a - \frac{b}{T - 273.15 + c}, \quad (10)$$

$$a = 5.97636, \quad b = 1206.47, \quad c = 223.136.$$

Степень насыщения характеризуется параметром переохлаждения [18]

$$\theta = \frac{T_{sat} - T}{T_{sat}}.$$

Здесь  $T$  — фактическая температура пара,  $T_{sat}$  — температура пара, насыщенного при данной плотности, рассчитываемая из уравнения (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, параметр переохлаждения  $\theta$  будет равен максимально возможному значению. Реальное его значение растёт вследствие сжатия пузырька и уменьшается вследствие конденсации, и, таким образом, при конечной скорости конденсации оно лежит в интервале между его максимально возможным значением и нулем, причем 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. Период индукции химической реакции в смеси с непостоянными по времени параметрами рассчитывается по общепринятому уравнению (см., например, [30, 31])

$$\int_0^{t^*} \frac{dt}{\tau} = 1.$$

Здесь  $t^*$  — момент воспламенения пузырька,  $\tau$  — период индукции химической реакции в газовой смеси с постоянными параметрами. В настоящей работе  $\tau = 1.6 \cdot 10^{-14} [p/(0.1 \text{ МПа})] \cdot \exp(\Sigma/\mathfrak{R}T)$  [с], где энергия активации  $\Sigma = 108.9 \cdot 10^3$  Дж/(К · моль). Эта формула успешно использовалась ранее в расчетах ударно-волновой динамики и взрыва кислородсодержащего пузырька, находящегося в жидком циклогексане, в отсутствие конденсации [10–12]. При наличии конденсации эту формулу можно рассматривать как оценочную.

Молярная масса газа в состоянии химического равновесия и удельная внутренняя энергия газа описываются по модели [13–16]:

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{\mu} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}}\right)^2 \exp\left(\frac{E}{\mathfrak{R}T}\right) / \left(\frac{\mu}{\mu_{\min}} - 1\right) = \\ = \frac{AT^{3/4}}{4K_+} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right)\right]^{3/2}, \quad (11) \end{aligned}$$

$U(T, \mu) =$

$$\begin{aligned} = \left[ \frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1\right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1\right) \frac{\Theta/T}{\exp(\Theta/T) - 1} \right] \frac{\mathfrak{R}T}{\mu} + \\ + E \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{\min}}\right). \quad (12) \end{aligned}$$

Здесь  $A$  и  $K_+$  — константы скоростей диссоциации и рекомбинации обобщенных продуктов реакции,  $E$  — средняя энергия диссоциации обобщенных продуктов реакции,  $\Theta$  — эффективная температура возбуждения колебательных степеней свободы молекул,  $\mu$  — молярная

масса,  $\mu_a$ ,  $\mu_{\min}$  и  $\mu_{\max}$  — молярные массы газа в атомарном, предельно диссоциированном и предельно рекомбинированном состояниях. Все эти константы могут быть вычислены по алгоритму, описанному в [13–16, 32].

Адиабатический процесс в химически равновесном газе описывается согласно [16, 33–35]:

$$\frac{dT}{d\rho} = - \frac{(1-w)(U_\mu \mu_\rho - \mathfrak{R}T/\rho\mu)}{(1-w)(U_T + U_\mu \mu_T) + wU_T^{gr}}. \quad (13)$$

Производные  $U_\mu$ ,  $U_T$ ,  $\mu_\rho$ ,  $\mu_T$  являются явными алгебраическими функциями от  $T$ ,  $\rho$  и могут быть получены из (11) и (12) (эти формулы приведены также в статьях [15, 32–34]). Здесь  $w$  — массовая доля конденсированного углерода в смеси. Уравнение (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 [14, 33]. Термодинамические параметры конденсированного углерода принимаем равными соответствующим параметрам графита. Если частицы конденсированного углерода в смеси отсутствуют, то  $w = 0$ . Значение теплоемкости графита  $U_T^{gr}$  можно найти в [22–25]. Вопрос о влиянии частиц сажи на динамику пузырька обсуждался в [12, 33].

Показатель адиабаты смеси в состоянии химического равновесия рассчитывается по уравнению, представленному в [17, 32–35]:

$$\gamma = 1 - \frac{\rho}{\mu} \mu_\rho + \frac{\rho}{T} \left(1 - \frac{T}{\mu} \mu_T\right) \frac{dT}{d\rho}. \quad (14)$$

Эта формула алгебраическая, поскольку, как указано выше, входящие в нее производные являются алгебраическими функциями от  $T$ ,  $\rho$ . 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 (7), (8) и (11)–(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  $T/T_0 = (\rho/\rho_0)^{\gamma-1}$  [13, 16].

Дифференциальные уравнения (1), (2), (13) совместно с (3), (4), (9), (11), (12) и формулами для расчета производных внутренней энергии и молярной массы по температуре описывают эволюцию параметров газа и пузырька ( $R, z, y, p, T, \rho, \mu$ ) после взрыва.

Мгновенный скачок параметров смеси в момент времени  $t^*$  рассчитывался из законов сохранения массы, энергии и уравнений (4) и (11). Параметры пузырька ( $R, z$  и  $y$ ) в момент скачка полагались постоянными.

Использовались следующие значения констант модели химического равновесия:  $E = 459$  кДж/моль,  $A = 5 \cdot 10^{10}$  м<sup>3</sup>/(кмоль $\cdot$ с $\cdot$ К<sup>3/4</sup>),  $K_+ = 6 \cdot 10^8$  м<sup>6</sup>/(кмоль<sup>2</sup> $\cdot$ с),  $\Theta = 3000$  К. Алгоритм этих расчетов описан в работах [13–15, 32]. Константы  $C_l = 1284$  м/с,  $\rho_l = 780$  кг/м<sup>3</sup> и  $\sigma = 2.5 \cdot 10^{-2}$  кг/с<sup>2</sup> взяты из [36, 37]. Константы уравнения состояния Тэта для жидкого циклогексана равны  $n = 7$ ,  $B = \rho_l C_l^2 / n = 183.7$  МПа. Вязкость жидкости рассчитывалась по полиному, представленному в [38].

### РАСЧЕТ УДАРНО-ВОЛНОВОЙ ДИНАМИКИ И ВЗРЫВА ПЕРЕБОГАЩЕННОГО ГОРЮЧИМ ПУЗЫРЬКА БЕЗ УЧЕТА КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ ГОРЮЧЕГО

Давление за фронтом ударной волны  $p_{sh}$  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.

Характерные результаты расчета ударно-волновой динамики пузырька, переобогащенного парами горючего, представлены на рис. 3. Показана первая пульсация. Начальная концентрация паров горючего в пузырьке находится выше ВКПВ [39, 40]. Конденсация паров горючего в расчетах игнорировалась. Таким образом, химический состав газа во время динамики пузырька не менялся, оставаясь выше ВКПВ. Как видно из рис. 3,а, парциальное давление паров горючего за время адиабатического сжатия пузырька становится существенно выше соответствующего давления насыщенных паров ( $p^f/p_{sat}^f \gg 1$ ). Параметр переохлаждения паров горючего достигает значения 0.7 на стадии максимального сжатия (рис. 3,б). Таким образом, рис. 3,в,г показывает, что кон-

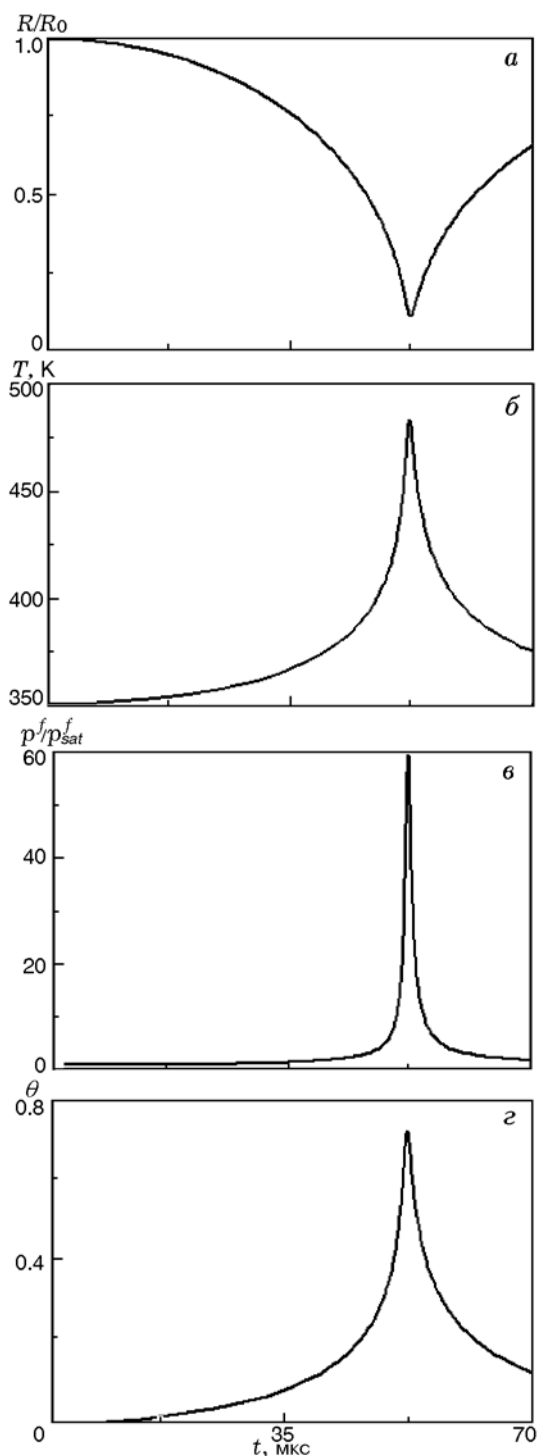


Рис. 3. Расчет динамики одиночного пузырька в ударной волне без учета конденсации паров горючего:

период индукции реакции полагается бесконечно большим;  $p_0 = 0.1$  МПа,  $T_0 = 351$  К,  $R_0 = 1.85$  мм; химический состав газа:  $0.933 \text{ C}_6\text{H}_{12} + 0.067 \text{ O}_2$ ;  $p_{sh} = 1$  МПа



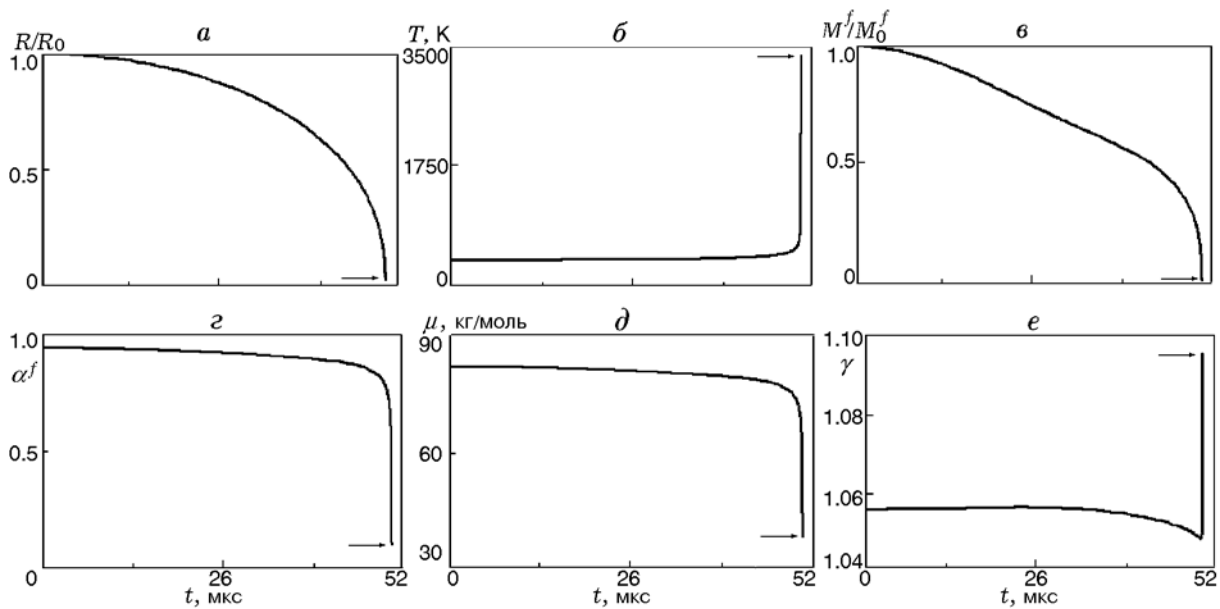


Рис. 4. Расчет ударно-волновой динамики пузырька (до момента максимального сжатия) с учетом конденсации паров горючего (первая пульсация):

период индукции реакции полагался бесконечно большим;  $p_0 = 0.1$  МПа,  $T_0 = 351$  К,  $p_{sh} = 1$  МПа,  $R_0 = 1.85$  мм; начальный состав газа:  $0.933 \text{ C}_6\text{H}_{12} + 0.067 \text{ O}_2$ ; стрелками указаны параметры газа в момент максимального сжатия

денсация паров горючего во время адиабатического сжатия пузырька возможна.

Оценка характерного времени конденсации паров горючего дана ниже. Это время может быть меньше, чем характерное время сжатия пузырька. Это означает, что значительная часть паров горючего может сконденсироваться на первой стадии сжатия пузырька, и предположение настоящей модели о том, что конденсация происходит мгновенно, является разумным.

#### РАСЧЕТ УДАРНО-ВОЛНОВОЙ ДИНАМИКИ И ВЗРЫВА ПЕРЕБОГАЩЕННОГО ГОРЮЧИМ ПУЗЫРЬКА С УЧЕТОМ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ ГОРЮЧЕГО

На рис. 4 приведены характерные результаты расчета динамики пузырька до момента максимального сжатия с учетом конденсации паров горючего. Период индукции химической реакции полагался бесконечно большим, т. е. возможность взрыва пузырька игнорировалась. Рассмотрен тот же пузырек и та же ударная волна, что и на рис. 3. Конденсация паров горючего начинается в начале сжатия пузырька и заканчивается в тот момент, когда его радиус достигает минимального зна-

чения. Как видно из рис. 4, в, к этому времени конденсируется около 99 % паров. Молярная доля горючего в газе уменьшается от 0.99 до 0.11 (рис. 4, д). Температура газа поднимается выше 3350 К (рис. 4, б). Видно, что во время сжатия пузырька химический состав газа смещается в область между концентрационными пределами воспламенения [39, 40], а температура становится достаточной 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, д, е).

Сравнение рис. 3, а и 4, а показывает, что минимальный относительный радиус пузырька при наличии конденсации в 4.5 раза меньше, чем получено в расчете 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, чем определено в расчете без учета конденсации.

На рис. 5 представлены результаты расче-

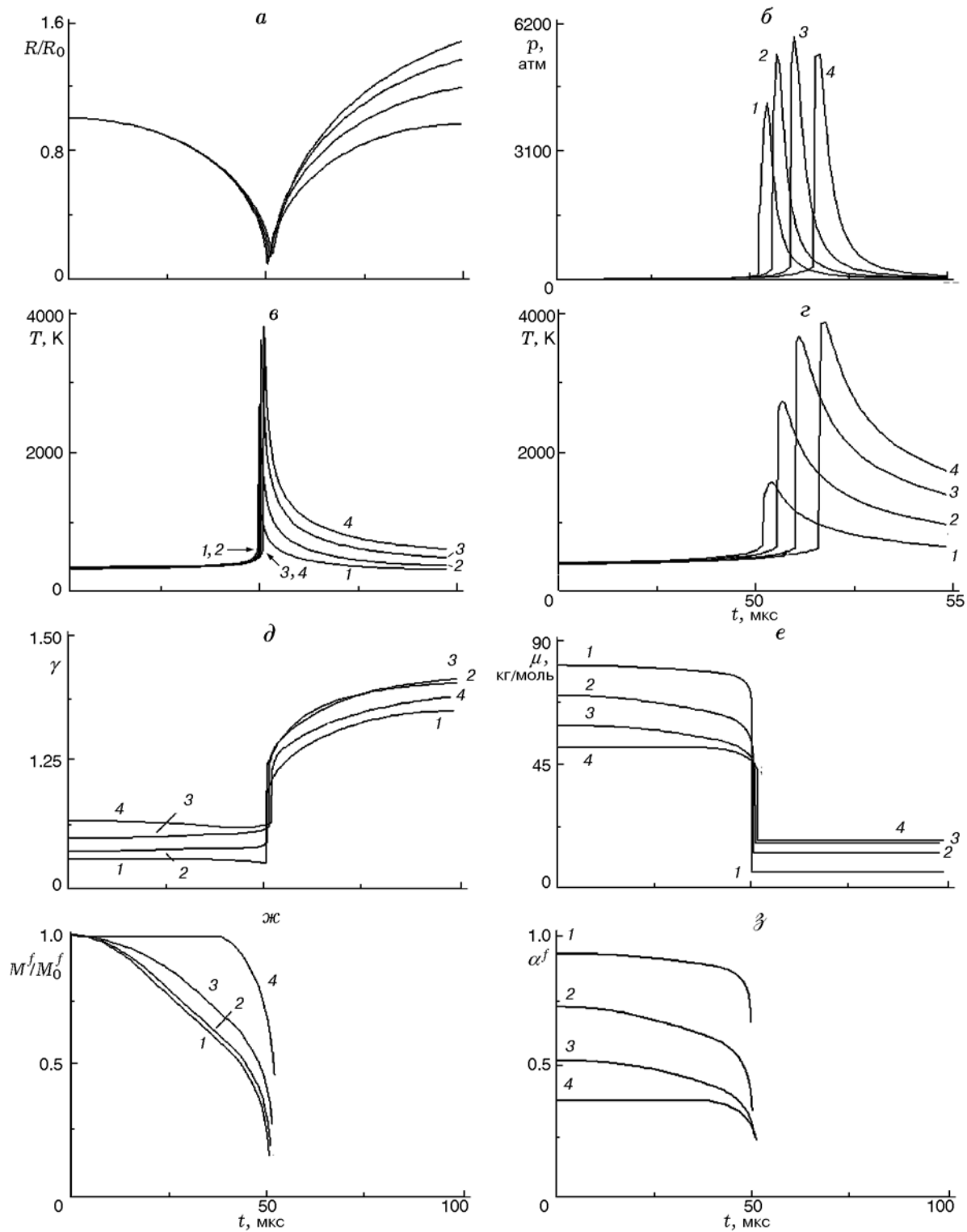


Рис. 5. Расчет ударно-волновой динамики и взрыва пузырька с учетом конденсации паров горючего (первая пульсация):

$p_0 = 1$  атм,  $p_{sh} = 10$  атм,  $R_0 = 1.85$  мм; начальный химический состав газа:  $\alpha_0^f C_6H_{12} + (1 - \alpha_0^f) O_2$ ; стрелками указаны 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

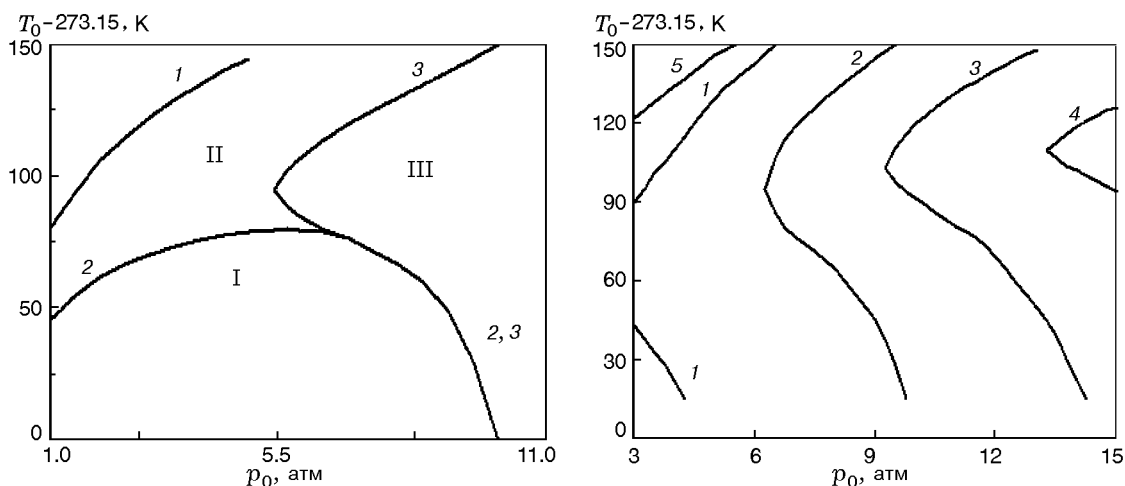


Рис. 6. Расчет взрывных пределов кислородсодержащего пузырька в жидком циклогексане ( $R_0 = 1.85$  мм):

*a*: 1 — давление насыщенных паров циклогексана, 2, 3 — взрывные пределы, рассчитанные без учета и с учетом конденсации,  $p_{sh} = 40$  атм; I — взрыв, II — взрыв/нет взрыва, III — нет взрыва; *b*: 1–4 — взрывные пределы, рассчитанные с учетом конденсации для ударных волн с амплитудами 20, 40, 60 и 80 атм соответственно, 5 — давление насыщенных паров циклогексана

та ударно-волнового инициирования и взрыва пузырька, проведенного с учетом конденсации паров горючего, для различных начальных составов газа (начальная концентрация паров горючего в пузырьке находится выше ВКПВ [39, 40]). Скачок давления на рис. 5,б есть результат мгновенного взрыва пузырька. Конденсация паров горючего уменьшает молярную массу газа (рис. 5,е), 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. 5,ж,з, пузырек, изначально переобогащенный парами горючего, теряет большую их часть до момента воспламенения. Например, пузырек химического состава  $0.933 \text{ C}_6\text{H}_{12} + 0.067 \text{ O}_2$  при  $T_0 = 351.15$  К теряет 86 % паров горючего (рис. 5,ж). В результате молярная доля горючего в пузырьке уменьшается от 0.93 до 0.66 (кривая 1 на рис. 5,з). Таким образом, химический состав газа смещается в область между концентрационными пределами воспламенения, и взрыв пузырька становится возможным, поскольку температура газа превышает температуру самовоспламенения.

## 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 при его нагружении ударной волной период индукции химической реакции превышает время его сжатия на первой пульсации, т. е. взрыв происходит во время первого сжатия пузырька. При таком расчете взрывных пределов принималось во внимание, что если во время первого сжатия пузырька он не взрывается, то вероятность взрыва при первом расширении пузырька или во время его последующих пульсаций пренебрежимо мала (хотя такие случаи и получены в теоретических расчетах [9]). Результат расчета взрывных пределов при  $p_{sh} = 40$  атм представлен на рис. 6,а. Пузырьков с начальными давлениями и температурами, соответствующими точкам выше давления насыщенных паров циклогексана (кривая 1), не существует. Пузырьки с начальными параметрами, которые соответствуют области ниже взрывных пределов пузырька, рассчитанных без учета конденсации (кривая 2), и левее пределов, рассчитанных с учетом конденсации (кривая 3), являются взрывоопасными. Видно, что учет конденсации приводит к расширению области взрыв-

ных пределов. Таким образом, возможная конденсация паров горючего должна учитываться при оценке взрывобезопасности пузырьковых смесей. Область взрывных пределов расширяется и при увеличении амплитуды ударной волны. На рис. 6, б представлены результаты расчета взрывных пределов пузырька для ударных волн различной амплитуды. Области начальных параметров, расположенные левее (правее) соответствующих кривых, являются (не являются) взрывоопасными.

### ОЦЕНКА ХАРАКТЕРНОГО ВРЕМЕНИ КОНДЕНСАЦИИ

Скорость конденсации паров горючего связана с параметром переохлаждения. Соответствующие формулы приведены, например, в [18]. Скорость роста капли сверхкритических размеров равна разности скоростей прилипания молекул пара к поверхности капли и испарения капли. Ее можно приближенно записать в виде

$$\frac{dm_m}{dt} = 4\pi r_m^2 \rho^f \omega \left[ 1 - \exp\left(-\frac{Q\theta}{\Re T}\right) \right],$$

где  $m_m$ ,  $r_m$  и  $4\pi r_m^2$  — масса, радиус и площадь поверхности микрокапли,  $\rho^f \omega$  — поток молекул пара,  $\rho^f$  — 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 течение большей части времени сжатия пузырька, за исключением некоторого периода после нагружения пузырька ударной волной,  $\frac{Q\theta}{\Re T} \gg 1$  (см. величину  $\theta$  на рис. 3, з). Таким образом,  $\exp\left(-\frac{Q\theta}{\Re T}\right) \ll 1$  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 струей и ее диспергирование с образованием микрокапель. Для оценки суммарной массы микрокапель  $M_m$ , распыляемых в газ, воспользуемся результатами работы [12], в которой применялась хорошо известная формула для расхода кумулятивной струи, проникающей в мишень [41]. Если положить, что вся израсходованная при пробивании масса струи диспергируется в микрокапли, то  $M_m \approx \varepsilon M_0$ . Для струи, имеющей круглое поперечное сечение,  $\varepsilon \approx 0.03$ .

Суммарное число микрокапель в пузырьке ( $N_m$ ), начальная масса микрокапли ( $m_{m0}$ ) и суммарная площадь поверхности микрокапель ( $S_m$ ) равны

$$N_m = \frac{M_m}{m_{m0}} = \frac{\varepsilon M_0}{m_{m0}} = \varepsilon \frac{\rho_0 R_0^3}{\rho_l r_{m0}^3},$$

$$m_{m0} = \frac{4}{3} \pi \rho_l r_{m0}^3,$$

$$S_m = N_m 4\pi r_m^2 = 4\pi \varepsilon \frac{\rho_0 R_0^3 r_m^2}{\rho_l r_{m0}^3},$$

где  $r_{m0}$  — начальный радиус микрокапли. Суммарная масса паров, сконденсированных на поверхности микрокапель за единицу времени ( $M_t$ ), и средняя тепловая скорость молекул газа ( $\omega$ ) определяются по формулам

$$\begin{aligned} M_t &= \rho^f \omega S_m = \beta^f \rho_0 \left(\frac{R_0}{R}\right)^3 \omega S_m = \\ &= 4\pi \varepsilon \beta^f \frac{\rho_0^2 R_0^6}{\rho_l R^3} \frac{r_m^2}{r_{m0}^3} \omega, \quad \omega = \left(\frac{8\Re T}{\pi \mu}\right)^{1/2}. \end{aligned}$$

Для оценки величины  $M_t$  снизу в соответствующей формуле заменим  $r_{m0}$  на  $r_m$ . Тогда верхняя оценка характерного времени  $t_m$ , необходимого для конденсации всего пара на поверхности распыленных микрокапель, составит

$$t_m = \frac{M_{vap}}{M_t} = \frac{\rho_l R^3 r_{m0}}{3\varepsilon \beta^f \rho_0 R_0^3 \omega}.$$

Здесь  $M_{vap}$  — масса паров горючего, которые могут сконденсироваться, вычисляемая 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. 3, а, 4, а, 5, а. Покажем, что  $t_m \ll t_c$ . Рассмотрим, например, динамику пузырька, представленную на рис. 3. Из формулы для  $t_m$  получаем, что  $t_m = 3.5$  мкс при конденсации паров горючего на поверхности микрокапель радиусом  $r_{m0} = 10$  мкм при  $\varepsilon = 0.03$ . Как видно из рис. 3, а, 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 струей с образованием микрокапель. Действительно, момент времени, соответствующий максимальному сжатию пузырька ( $R/R_0 = 0.11$ ), равен 52.3 мкс, а момент пробивания пузырька кумулятивной струей ( $R/R_0 = 3$ , см. выше) — 49.5 мкс. Таким образом, пары горючего имеют достаточно времени для конденсации на стадии сжатия первой пульсации пузырька. Более того, увеличение радиуса микрокапель вследствие конденсации паров горючего и увеличение плотности газа вследствие уменьшения радиуса пузырька уменьшают значение  $t_m$  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.

### УДАРНО-ВОЛНОВОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ БЕДНЫХ ГОРЮЧИМ ПУЗЫРЬКОВ

Для объяснения механизма ударно-волнового инициирования бедных горючим пузырьков рассмотрено два вида межфазного тепло- и массообмена, а именно: (i) распыление и последующее испарение микрокапель, (ii) испарение жидкого горючего с поверхности пузырька.

Рассмотрим газовую смесь углеводородного горючего с воздухом в пузырьке. Состав смеси  $\alpha_0^f \text{fuel} + (1 - \alpha_0^f) \text{air}$ , начальная массовая доля горючего  $\beta_0^f$ . Если в соответствии с [12] положить, что масса новой порции жидкого горючего, перешедшего в газ, равна  $\varepsilon M_0$ , то новую молярную долю горючего будем находить по формуле  $\alpha^f = (\beta_0^f + \varepsilon) / [\beta_0^f + \varepsilon + (\mu^f / \mu^{air})(1 - \beta_0^f)]$ , где  $\mu^{air}$  — молярная масса воздуха. Таким образом, для пузырька воздуха, помещенного в жидкий 2-этилгексанол, испарение жидкости с  $\varepsilon = 0.03$  меняет молярную долю горючего от  $0.23 \cdot 10^{-2}$  до  $0.9 \cdot 10^{-2}$ , а для пузырька в жидком кумоле — от  $0.43 \cdot 10^{-2}$  до  $1.2 \cdot 10^{-2}$ . Это означает, что вследствие испарения микрокапель концентрация горючего в газе становится больше НКПВ (см. рис. 1). В результате

пузырьки, концентрация паров горючего в которых изначально меньше НКПВ, могут взрываться.

Отметим, что характерное время испарения микрокапель размером несколько микрометров существенно меньше, чем период между пробиванием пузырька кумулятивной струей и моментом максимального сжатия пузырька на первой пульсации [9, 21].

В дополнение к межфазному тепло- и массообмену, вызванному механическим перемешиванием фаз, были рассмотрены процессы диффузии и теплопроводности на жидкой поверхности пузырька. При этом полагалось, что сообщенное жидкости тепло целиком идет на ее испарение, т. е. масса испаряемого горючего равна тепловому потоку, деленному на удельную теплоту испарения жидкости. Теплообмен на поверхности пузырька рассчитывался по хорошо известной формуле [42], которая включает в себя разницу между температурами газа и жидкости и коэффициент теплоотдачи.

Расчет ударно-волновой динамики бедных горючим пузырьков показал, что увеличение массы газа при учете тепло- и массообмена на поверхности пузырьков существенно меньше (как минимум, на порядок), чем при учете механического перемешивания фаз, и не может сместить состав бедного горючим газа в область между концентрационными пределами воспламенения. Это означает, что ударно-волновое воспламенение бедных горючим пузырьков связано, главным образом, с диспергированием и последующим испарением микрокапель.

Интересным примером пузырьковых смесей, в которых состав газа находится ниже НКПВ и которые, тем не менее, могут взрываться, являются жидкие монотоплива, не требующие окислителя для тепловыделения и содержащие пузырьки газа. Особенности взрывных процессов в таких смесях будут рассмотрены ниже.

### ВЗРЫВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПУЗЫРЬКОВЫХ СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОЕ МОНОТОПЛИВО

Рассмотрим взрывные процессы в пузырьковых средах, содержащих жидкое монотопливо. Такие среды должны существенно отличаться от 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 иницированием химической реакции вследствие роста температуры при сжатии пузырька. Более того, рассматриваемый пузырек способен взрываться последовательно несколько раз при нагружении серией ударных волн, поскольку каждое последующее нагружение также сопровождается схлопыванием пузырька и ростом температуры, «впрыском» 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 гидродинамической неустойчивости, так и с уменьшением удельного тепловыделения химической реакции на единицу массы газа в пузырьке, с ростом давления в пузырьке, связанным в том числе с увеличением массы газа при каждом «впрыске», и т. д. Отметим также, что необходимым условием реализации рассматриваемого процесса является отсутствие взрывного разложения жидкого монотоплива при прохождении ударной волны и схлопывании пузырька.

Напомним, что экспериментально установлено и теоретически исследовано так называемое явление пузырьковой детонации в жидкости с распределенными по пространству пузырьками (см., например, [19, 43, 44]). В этом случае самоподдерживающаяся необратимая волна химического превращения распространяется по пузырьковой среде со сверхзвуковой скоростью и сопровождается резким ростом давления, имеющего достаточно сложный профиль. Согласно экспериментам пузырьковая детонация может реализоваться в системах, где горючее и окислитель перед фронтом волны находятся как в одной, так и в разных фазах. Но в любом случае волна пузырьковой детонации может распространяться по смеси

только один раз вследствие необратимости химических превращений. Повторное ее прохождение 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 в случае прохождения детонационной волны через пузырьковую среду, содержащую жидкое монотопливо, а именно многократное прохождение детонационной волны. Каждая последующая волна будет сопровождаться очередным «впрыском» монотоплива в газ и последующей экзотермической химической реакцией. Естественно, количество прохождений детонационной волны не может быть бесконечным вследствие механического разрушения пузырьков, уменьшения удельного тепловыделения и т. д. (см. выше). Многократное прохождение детонационной волны через пузырьковую смесь может быть организовано, например, путем ее последовательного отражения от жестких противоположных стенок трубы. Более того, если одна или обе 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.

Пузырьковые среды с химически активной газовой фазой рассматривались в научной литературе как акустический аналог лазерных систем и вероятный источник мощного акустического излучения [20]. Описанную выше пузырьковую систему, содержащую монотопливо и способную генерировать серию детонационных волн внутри себя и серию сильных импульсов сжатия в окружающем пространстве, в какой-то мере 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 [20] способность пузырьковых кластеров к когерентному поглощению и последующему переизлучению акустических сигналов.

На рис. 7,а приведена принципиальная схема устройства для реализации многократного прохождения детонационной волны по пузырьковой среде и генерации серии мощных акусти-

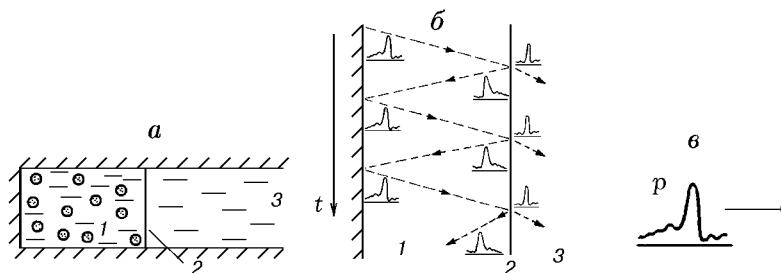


Рис. 7. Волна пузырьковой детонации в смеси, содержащей жидкое монотопливо:

*a* — принципиальная схема устройства для реализации многократного прохождения детонационной волны по пузырьковой среде и генерации серии мощных акустических волн в жидкости, *б* — временная развертка процесса, *в* — профиль давления в волне; 1 — пузырьковая смесь, содержащая жидкое монотопливо, 2 — упругая мембрана, 3 — вода

ческих волн в жидкости. На рис. 7, *б* представлена временная «развертка» процесса. Показана серия отражений детонационной волны (см. профиль давления в волне на рис. 7, *в*) от жесткой и упругой стенок и генерация серии мощных акустических волн в жидкости.

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 стать отправной точкой для соответствующих теоретических и экспериментальных исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана физико-математическая модель и проведены расчеты ударно-волновой динамики и воспламенения одиночных кислородсодержащих пузырьков в жидком циклогексане, находящемся при высокой начальной температуре. Теоретически показана возможность конденсации паров горючего при адиабатическом сжатии таких пузырьков, что приводит к изменению химического состава газа за счет уменьшения молярной доли горючего. Тем самым пузырьки, концентрация паров горючего в которых изначально превышает верхний концентрационный предел воспламенения, становятся взрывоопасными.

Для бедного парами горючего одиночных кислородсодержащих пузырьков, помещенных в жидкие углеводородные топлива (пузырьки в кумоле и 2-этилгексаноле), показано, что его испарение, связанное с механическим переме-

шиванием фаз (диспергирование и последующее испарение микрокапель), существенно увеличивает межфазный массообмен и позволяет сместить состав газовой смеси в область между концентрационными пределами воспламенения, что при достаточно сильной амплитуде ударной волны может приводить к взрыву пузырьков.

Высказаны предположения о возможности многократного взрыва одиночного пузырька в монотопливе при его нагружении серией ударных волн и о возможности многократного прохождения детонационной волны по жидкому монотопливу с распределенными в нем пузырьками. Это может быть использовано для генерации серии мощных акустических сигналов в окружающем пространстве, заполненном водой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Howell J. A., Leslie S. W., Kenneth J. Oxidation of cyclohexane: GB Patent. — 1966. — N 1025752.
2. Alexander J. M. Gas phase ignition in liquid phase air oxidation process — a recipe for disaster // Process Saf. Environ Prot. — 1990. — V. 68B, N 1. — P. 17–23.
3. Veser G., Schmidt L. D. Ignition and extinction in the catalytic oxidation of hydrocarbons over platinum // AIChE J. — 1996. — V. 42. — P. 1077–1087.
4. Chen J. R., Lee C. M. Safe acetoxylation of propylene: the role of oxygen // Process Saf. Progress. — 2005. — V. 24, N 4. — P. 280–286.
5. Crowl D. A., Louvar J. F. Chemical process safety: fundamentals with applications. — Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall PTP, 2002.
6. Mitropetros K., Fomin P. A., Steinbach J., Plewinsky B., Hieronymus H. Explosion of

- oxygen bubbles in cyclohexane // Chem. Eng. J. — 2004. — V. 97, N 2-3. — P. 151–160.
7. **Fomin P. A., Mitropetros K. P., Hieronymus H.** Explosion limits of a single oxygen containing bubble in organic solvent with high saturated vapor pressure // Proc. of 11th Intern. Symp. of Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. — Prague, Czech Republic, 2004. — P. 2179–2185.
  8. **Троцюк А. В., Фомин П. А.** Модель пузырьковой детонации // Физика горения и взрыва. — 1992. — Т. 28, № 4. — С. 129–136.
  9. **Кедринский В. К., Фомин П. А., Таратута С. П.** Динамика одиночного пузырька в жидкости при наличии химических реакций и межфазного тепло- и массообмена // ПМТФ. — 1999. — Т. 40, № 2. — С. 119–127.
  10. **Fomin P. A., Mitropetros K., Hieronymus H.** Modeling of detonation processes in chemically active bubble systems at normal and elevated initial pressures // J. of Loss Prevention in the Process Industries. — 2003. — V. 16, N 4. — P. 323–331.
  11. **Fomin P. A., Mitropetros K., Hieronymus H.** Simulation of the explosion behavior of bubbles in organic solvents // 19th Intern. Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS), Hakone, Japan, 2003. — CD-ROM, ISBN 4-99011744-1-0 C3053.
  12. **Fomin P. A., Mitropetros K., Hieronymus H.** Theoretical analysis of shock induced bubble explosion with long ignition delay // Proc. of European Combustion Meeting (ECM 2005), Belgium, Louvain-la-Neuve, 2005. — CD-ROM.
  13. **Николаев Ю. А., Фомин П. А.** О расчете равновесных течений химически реагирующих газов // Физика горения и взрыва. — 1982. — Т. 18, № 1. — С. 66–72.
  14. **Николаев Ю. А., Фомин П. А.** Приближенное уравнение кинетики в гетерогенных системах типа газ — конденсированная фаза // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 6. — С. 49–58.
  15. **Николаев Ю. А., Зак Д. В.** Согласование моделей химических реакций в газах со вторым началом термодинамики // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, № 4. — С. 87–90.
  16. **Фомин П. А., Троцюк А. В.** Приближенный расчет изоэнтропы химически равновесного газа // Физика горения и взрыва. — 1995. — Т. 31, № 4. — С. 59–62.
  17. **Mitropetros K., Fomin P. A., Hieronymus H.** Safety aspects of a bubbly medium inside a chemical reactor // Chem. Engin. J. — 2005. — V. 107. — P. 27–32.
  18. **Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.** Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1966.
  19. **Пинаев А. В., Сычев А. И.** Структура и свойства детонации в системе жидкость — пузырьки газа // Физика горения и взрыва. — 1986. — Т. 22, № 3. — С. 109–118.
  20. **Кедринский В. К.** Гидродинамика взрыва. Эксперимент и модели. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
  21. **Mitropetros K.** Shock induced bubble explosions in liquid cyclohexane. — Berlin: BAM-Dissertationsreihe, 2005. — Bd 11.
  22. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ** / под ред. В. П. Глушко. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — Т. 2.
  23. **Термические константы веществ** / под ред. В. П. Глушко. — М.: ВИНТИ, 1965–1982.
  24. **The Janaf Thermochemical Tables** / D. R. Stull (Ed.). — Washington, DC: US Department of Commerce, 1965.
  25. **Stull D. R., Prohet H.** The Janaf Thermochemical Tables. — 2nd ed. — NSRDS-NBS-37. — Washington, DC, 1971.
  26. **Вукалович М. П., Кириллин В. А., Ремизов С. А., Силетский В. С., Тимофеев В. Н.** Термодинамические свойства газов. — М.: Машгиз, 1953.
  27. **Варгафтик Н. Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Физматгиз, 1963.
  28. **Vargaftic N. V.** Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases: In Normal and Dissociated States. — New York: John Wiley & Sons, 1975.
  29. **Bierwerth W.** Tabellenbuch Chemietechnik: Daten, Formeln, Normen, Vergleichende Betrachtungen, Lernmaterialien. — Europa-Lehrmittel, 2001.
  30. **Щетинков Е. С.** Физика горения газов. — М.: Физматгиз, 1966.
  31. **Николаев Ю. А., Васильев А. А., Ульяничкий В. Ю.** Газовая детонация и ее применение в технике и технологиях (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 4. — С. 22–54.
  32. **Fomin P. A., Trotsyuk A. V., Vasil'ev A. A., Mitropetros K., Hieronymus H., Roekaerts D.** Model of chemical reaction kinetics for calculating detonation processes in gas and heterogeneous mixtures containing hydrogen peroxide // Combust. Sci. Technol. — 2006. — V. 178. — P. 895–919.
  33. **Fomin P. A., Mitropetros K., Hieronymus H.** Approximate model of chemical equilibrium in heterogeneous gas-particles mixtures // Fire and Explosion Hazards: Proc. of the 4th Intern. Seminar / D. Bradley, D. Drysdale, V. Molkov (Eds). — University of Ulster, N. Ireland, UK, 2004. — P. 219–228.
  34. **Fomin P. A., Chen J.-R.** Effect of chemically inert particles on thermodynamic characteristics and detonation of a combustible gas // Combust.



- Sci. Technol. — 2009. — V. 181, N 8. — P. 1038–1064.
35. **Фомин П. А., Чен Дж.-Р.** Влияние химически инертных частиц на параметры и подавление детонации в газах // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 3. — С. 77–88.
36. **Таблицы физических величин** / под ред. И. К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976.
37. **CRC Handbook of Chemistry and Physics** / D. R. Lide (Ed.). — Boca Raton, Fl., Ann Arbor, Mich., London, Tokyo: CRC Press, 1994.
38. **Korea Thermophysical Properties Databank.** — 2004. — <http://www.thermo.org/research/kdb/hcprop/showprop.php?cmpid=470>.
39. **Apel W., Mitropetros K., Hieronymus H.** Experimentelle bestimmung von explosionsgrenzen von cyclohexan in reinem sauerstoff // Chem.-Ing.-Tech. — 2005. — Bd 77, N 1-2. — S. 1–8.
40. **Crowl D. A., Louvar J. F.** Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications. — Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall PTR, 2002.
41. **Лаврентьев М. А., Шабат Б. В.** Проблемы гидродинамики и их математические модели. — М.: Наука, 1973.
42. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1969.
43. **Сычев А. И., Пинаев А. В.** Самоподдерживающаяся детонация в жидкостях с пузырьками активного газа // ПМТФ. — 1986. — Т. 27, № 1. — С. 133–138.
44. **Пинаев А. В., Сычев А. И.** Обнаружение и исследование самоподдерживающихся режимов детонации в системах жидкое горючее — пузырьки окислителя // Докл. АН СССР. — 1986. — Т. 290, № 3. — С. 611–615.

*Поступила в редакцию 24/X 2013 г.,  
в окончательном варианте — 26/XI 2013 г.*

---