

## **Численное моделирование стационарных детонационных волн в смеси частиц алюминия с воздухом**

**В.Ю. Гидаспов**

### **Аннотация**

Приводятся результаты численных исследований воспламенения и детонации горючей смеси дисперсных частиц алюминия с воздухом. Разработана упрощенная физико-математическая модель процесса. Дисперсные частицы считаются двухкомпонентными и состоящими из алюминия и окиси алюминия, учитываются процессы плавления и испарения материала, а также поверхностная реакция образования окисла алюминия. Несущий газ является многокомпонентным, находящимся в состоянии термодинамического равновесия, при этом учитывается наличие в продуктах сгорания мелкодисперсных частиц алюминия, окисла алюминия и нитрата алюминия. Расчетным путем определена минимальная скорость распространения и тонкая структура стационарной детонационной волны. Показано, что вычисленные в ней параметры асимптотически стремятся к своим равновесным значениям. Разработанные физико-математическая модель и вычислительные алгоритмы могут быть использованы при создании методик моделирования детонации металлогазовых смесей в многомерной постановке.

**Ключевые слова:** металлизированные топлива, термодинамические и переносные свойства веществ, химическая кинетика, детонация, численное моделирование.

### **Введение**

В настоящее время большой теоретический и практический интерес вызывают задачи высокоскоростного горения и детонации различных многофазных сред в случае, когда частицы жидкого или твердого топлива сгорают в среде газообразного окислителя.

Особый интерес среди них представляют проблемы, связанные с горением и воспламенением частиц металлов [1]. Горение газозвесей металлических частиц имеет ряд особенностей, затрудняющих комплексное рассмотрение всего процесса. Наиболее существенные из них это наличие поверхностных и газофазных химических реакций, образование конденсированных продуктов на поверхности частицы и в продуктах сгорания. В основу настоящей работы легли физико-математические модели, результаты расчетных и экспериментальных исследований горения частиц алюминия, опубликованные в работах [2-8].

Исследуется процесс самовоспламенения и детонации мелкодисперсной взвеси алюминия в воздухе за ударной волной, распространяющейся с постоянной скоростью. За ударной волной происходит прогрев частиц до температуры воспламенения за счет теплообмена с газовой фазой и гетерогенной экзотермической химической реакции образования окисной пленки  $Al_2O_3$ . После воспламенения алюминий одновременно участвует в реакциях изменения состава капли (образования оксида алюминия) и испарения, при этом температура частиц может существенно превышать температуру окружающей среды. В газовой фазе происходят химические превращения, приводящие к образованию соединений алюминия с кислородом и азотом, количество и фазовый состав которых существенно зависит от соотношения алюминия и кислорода в горючей смеси. Процесс сгорания заканчивается установлением скоростного, температурного, фазового и химического равновесия.

### **Математическая модель**

При построении физико-математической модели процесса, считается, что течение одномерное; объемная доля частиц в газе мала; эффекты вязкости теплопроводности и диффузии существенны только при взаимодействии частиц с газом; химические реакции протекают в газовой фазе и на поверхности частиц; дробление и коагуляция частиц не учитываются. Температура воздуха приводящая к воспламенению газозвесей частиц алюминия существенно ниже температуры плавления окисной пленки [1], поэтому в работе предполагается, что в химических реакциях с кислородом участвует как “жидкий”, так и “твердый” алюминий. Скорость реакции окисления считается прямо пропорциональной температуре частицы и обратно пропорциональной толщине окисной пленки. В процессе горения в поток газа поступают продукты испарения алюминия и оксида алюминия, которые вступают в экзотермические газофазные химические реакции с окислителем. Температура при горении частиц алюминия в воздухе может превышать 3000 К, поэтому полагается, что газофазные химические реакции протекают равновесно,

при этом учитывается возможность образования в продуктах сгорания мелкодисперсных частиц алюминия, окисла алюминия и нитрата алюминия. При сделанных выше предположениях уравнения, описывающие совместное течение газа и частиц могут быть записаны в следующем виде:

$$\frac{\partial \rho + n_s m_s}{\partial t} + \frac{\partial \rho u + n_s m_s u_s}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho u + n_s m_s u_s}{\partial t} + \frac{\partial \rho u^2 + p + n_s m_s u_s^2}{\partial x} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho (e + \frac{u^2}{2}) + n_s m_s (e_s + \frac{u_s^2}{2})}{\partial t} + \frac{\partial \rho u (e + \frac{p}{\rho} + \frac{u^2}{2}) + n_s m_s u_s (e_s + \frac{u_s^2}{2})}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho \gamma_i + n_s m_s \gamma_{is}}{\partial t} + \frac{\partial \rho u \gamma_i + n_s m_s u_s \gamma_{is}}{\partial x} = W_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (4)$$

$$\frac{\partial n_s}{\partial t} + \frac{\partial n_s u_s}{\partial x} = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial n_s m_{is}}{\partial t} + \frac{\partial n_s u_s m_{is}}{\partial x} = n_s \dot{m}_{is} = W_i \mu_i, \quad i = N + 1, \dots, N + N_s, \quad (6)$$

$$\frac{\partial n_s u_s m_s}{\partial t} + \frac{\partial n_s u_s^2 m_s}{\partial x} = n_s (u_s \dot{m}_s + m_s \dot{u}_s), \quad (7)$$

$$\frac{\partial n_s m_s e_s}{\partial t} + \frac{\partial n_s m_s u_s e_s}{\partial x} = n_s (e_s \dot{m}_s + m_s \dot{e}_s), \quad (8)$$

$$e = \sum_{i=1}^N \gamma_i e_i, p = \rho R \sum_{i=1}^N \gamma_i T, e_s = \sum_{i=N+1}^{N+N_s} \gamma_{is} e_{is} \mu_i, m_s = \sum_{i=N+1}^{N+N_s} m_i, m_i = m_s \gamma_{is} \mu_i \quad (9)$$

Здесь  $\rho, u, p, T, e, \gamma_i, \mu_i$  - плотность, скорость, давление, температура, внутренняя энергия и мольно-массовые концентрации и молекулярные веса компонент, соответственно;  $n_s, u_s, m_s, e_s, \gamma_{is}, m_{is}, e_{is}$  - число частиц в единице объема, скорость, масса, внутренняя энергия, число молей  $i$ -ого вещества в килограмме массы частицы, масса  $i$ -ого вещества в частице, внутренняя энергия  $i$ -ого вещества в килограмме массы частицы, соответственно;  $\dot{m}_s, \dot{u}_s, \dot{e}_s, \dot{m}_{is}$  - выражения, описывающие скорость изменения массы, скорости, внутренней энергии, массы  $i$ -ого вещества в частице, соответственно. В системе уравнений (1)-(9) в список веществ в газовой фазе могут входить конденсированные компоненты. Вещества, входящие в состав дисперсной частицы, для удобства будем нумеровать индексами  $N+1, \dots, N + N_s$ .

Произвольный механизм химических реакций и фазовых переходов при участии, в том числе, и жидких компонент может быть записан в следующем виде [9, 10]:

$$\sum_{i=1}^{N+N_S} \bar{\nu}_i^{(r)} M_i \xrightleftharpoons[\bar{w}^{(r)}]{\bar{w}^{(r)}} \sum_{i=1}^{N+N_S} \bar{\nu}_i^{(r)} M_i, \quad r = 1, \dots, N_r + N_{rs} \quad (10)$$

Здесь  $\bar{\nu}_i^{(r)}$  - стехиометрические коэффициенты,  $M_i$  - символ молекулы  $i$ -ого вещества. Число молей  $i$ -ого вещества, образующегося в единицу времени в единице объема смеси, записывается традиционным образом:

$$\dot{W}_i = \sum_{r=1}^{N_r+N_{rs}} (\bar{\nu}_i^{(r)} - \bar{\nu}_i^{(r)}) (\bar{W}^{(r)} - \bar{W}^{(r)}). \quad (11)$$

В случае газофазных реакций ( $r = 1, 2, \dots, N_r$ ), число элементарных реакций в единицу времени зависит от температуры газа и объемных концентраций реагентов:

$$\bar{W}^{(r)} = \bar{K}^{(r)}(T) \prod_{(i)} (\rho \gamma_i)^{\bar{\nu}_i^{(r)}}. \quad (12)$$

Для аппроксимации температурной зависимости констант скоростей прямых реакций используется обобщенная формула Аррениуса [9]:

$$\bar{K}(T) = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (13)$$

Константы скоростей прямых и обратных реакций связаны через условия равновесия:

$$\frac{\bar{K}^{(r)}(T)}{\bar{K}^{(r)}(T)} = \exp\left[\sum_{i=1}^N (\bar{\nu}_i^{(r)} - \bar{\nu}_i^{(r)}) \left(\frac{G_i^0(T)}{RT} + \ln \frac{RT}{P_0}\right)\right]. \quad (14)$$

Здесь  $A$ ,  $n$ ,  $E$  - заданные константы,  $R = 8.3144 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$  - универсальная газовая постоянная,  $P_0 = 101325 \text{ Па}$  - стандартное давление.

В случае реакций на поверхности частиц и фазовых переходов ( $r = N_r + 1, \dots, N_r + N_{rs}$ ) выполняется соотношение:

$$\dot{m}_i^r n_S \frac{1}{\mu_i} = (\bar{\nu}_i^{(r)} - \bar{\nu}_i^{(r)}) (\bar{W}^{(r)} - \bar{W}^{(r)}), \quad \dot{m}_i = \sum_{r=N_r+1}^{N_r+N_{rs}} \dot{m}_i^r \quad (15)$$

Выражения для  $\dot{m}_i^r$  определяются соответствующими моделями теплообмена и кинетики поверхностных реакций.

Течение за стационарной ударной волной, распространяющейся в канале постоянного сечения по горючей смеси со скоростью  $D$ , является автомодельным с переменной  $\xi = Dt - x$  (расстояние от ударной волны до рассматриваемой точки пространства). Соответствующая система дифференциально-алгебраических уравнений может быть получена из (1)-(9):

$$\begin{aligned}
\rho(D-u) + n_s m_s (D-u_s) &= \rho_0(D-u_0) + n_{s0} m_{s0} (D-u_{s0}) \\
\rho(D-u)^2 + p + n_s m_s (D-u_s)^2 &= \rho_0(D-u_0)^2 + p_0 + n_{s0} m_{s0} (D-u_{s0})^2 \\
\rho(D-u) \left( e + \frac{p}{\rho} + \frac{(D-u)^2}{2} \right) + n_s m_s (D-u_s) \left( e_s + \frac{(D-u_s)^2}{2} \right) &= \\
\rho_0(D-u_0) \left( e_0 + \frac{p_0}{\rho_0} + \frac{(D-u_0)^2}{2} \right) + n_{s0} m_{s0} (D-u_{s0}) \left( e_{s0} + \frac{(D-u_{s0})^2}{2} \right) & \\
n_s (D-u_s) &= n_{s0} (D-u_{s0})
\end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho(D-u)\gamma_i + n_s m_s (D-u_s)\gamma_{is}}{d\xi} &= W_i, \quad i = 1, \dots, N \\
(D-u_s) \frac{dm_{si}}{d\xi} &= W_i \mu_i / n_s, \quad i = N_s + 1, \dots, N + N_s \\
(D-u_s) \frac{du_s}{d\xi} &= \dot{u}_s \\
(D-u_s) \frac{dm_s H_s}{d\xi} &= \dot{H}_s
\end{aligned} \tag{17}$$

Индексом “0” обозначены параметры до- ударной волны.

Начальные условия для системы обыкновенных дифференциальных уравнений (17) задаются непосредственно за- ударной волной. При переходе через ударную волну остаются неизменными масса, скорость и температура частиц, а также состав газовой смеси.

$$\gamma_i(0) = \gamma_{i1} = \gamma_{i0}, m_{si}(0) = m_{i1} = m_{i0}, u_s(0) = u_{s1} = u_{s0}, H_s(0) = H_{s1} = H_{s0} \tag{18}$$

При решении системы (16)-(18) предполагается, что двухфазная смесь перед ударной волной находится в состоянии скоростного и температурного равновесия:

$$u_{v0} = u_{l0} = u_0, W_i \approx 0, \dot{u}_s = 0, \dot{m}_s \approx 0, \dot{H}_s = 0.$$

Для замыкания системы (16)-(18) используются модели термодинамики, химической кинетики, сопротивления и тепломассообмена, аналогичные приведенным в [10-12]. Необходимо отметить, что существует минимальная скорость ударной волны  $D$  при которой рассматриваемая система имеет решение [13].

Для интегрирования системы обыкновенных дифференциальных уравнений (17) используется модифицированный метод У.Г.Пирумова [10], на каждой итерации которого с высокой точностью решается система нелинейных алгебраических уравнений (16). Метод интегрирования обеспечивает с машинной эпсилон выполнение законов сохранения элементного состава.

В работе рассматривается случай равновесного протекания химических превращений в газовой фазе:

$$W_i(\rho, T, \gamma_1, \dots, \gamma_N) = \sum_{r=1}^{N_r} (\bar{v}_i^{(r)} - \bar{v}_i^{(r)}) (\bar{W}^{(r)} - \bar{W}^{(r)}) = 0, \quad i = 1, \dots, N \quad (19)$$

Концентрации газообразных компонент и конденсата в состоянии термодинамического равновесия находятся с помощью оригинального вычислительного алгоритма для решения задачи расчета равновесного состава, обобщенного на случай многофазных смесей [14, 15].

В рассматриваемом случае, газовая смесь представляет из себя смесь совершенных газов, термодинамические свойства которой описываются заданием потенциала Гиббса [16], вида :

$$G(p, T, \gamma) = \sum_{i=1}^N \gamma_i [RT \ln(p\gamma_i / P_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j) + G_i^0(T)] \quad (20)$$

Потенциал Гиббса твердых и жидких компонент, входящих в состав частицы, считается зависящим только от температуры и состава капли:

$$G_i(T_S, \gamma_{iS}) = \gamma_{iS} G_i^0(T_S), \quad i = N + 1, \dots, N + N_S.$$

Здесь  $G_i^0(T)$  - известные функции, стандартные молярные потенциалы Гиббса отдельных компонент [16]. Все остальные термодинамические параметры могут быть рассчитаны с использованием выражения для потенциала Гиббса и его частных производных. Например, связь между удельным объемом, давлением, температурой и концентрациями (уравнение состояния Менделеева-Клапейрона), можно записать:

$$V = 1/\rho = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \frac{RT \sum_{i=1}^N \gamma_i}{p}. \quad (21)$$

Количество атомов  $k$ -ого из  $N_A$  элементов в системе остается неизменным:

$$\sum_{i=1}^N A_K^i \gamma_i = \gamma_K^0, \quad k = 1, \dots, N_A. \quad (22)$$

Условия химического равновесия могут быть записаны в виде [12]:

$$g_i(P, T, \bar{\gamma}) = RT \ln(p\gamma_i / p_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j) + G_i^0(T) = \sum_{K=1}^{N_A} A_K^i \bar{\mu}_K. \quad (23)$$

Здесь  $g_i = \left( \frac{\partial G}{\partial \gamma_i} \right)_{T, P, \gamma_j, j \neq i}$  - химический потенциал  $i$ -ой компоненты.

Выразим из (23)  $\gamma_i$ :

$$\gamma_i = \frac{P_0 V}{RT} \exp\left(\sum_{K=1}^{N_A} A_K^i Z_K - g_i^0\right), \quad (24)$$

здесь  $Z_K = \tilde{\mu}_K / RT$ ,  $g_i^0 = G_i^0(T) / RT$ .

Подставим (24) в (22):

$$\frac{P_0 V}{RT} \sum_{i=1}^N A_K^i \exp\left(\sum_{l=1}^{N_A} A_l^i Z_l - g_i^0\right) = \gamma_K^0, \quad k = 1, \dots, N_A \quad (25)$$

Система нелинейных алгебраических уравнений (25) устанавливает связь между двумя термодинамическими параметрами  $V$  и  $T$ , и параметрами  $Z_K$ ,  $K = 1, \dots, N_A$  в состоянии химического равновесия. Если  $V$  и  $T$  известны, то значения  $Z_K$ , могут быть найдены из (25), а затем из (24) могут быть рассчитаны равновесные концентрации  $\gamma_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ . Таким образом в состоянии термодинамического равновесия  $\gamma_i$  являются неявно заданными функциями удельного объема, температуры и элементного состава:

$$\gamma_i = \gamma_i(V, T, \gamma_1^0, \dots, \gamma_{N_A}^0), \quad i = 1, \dots, N \quad (26)$$

Необходимо отметить, что система уравнений (25) может быть использована для приближенного расчета равновесного состава при наличии "жидких" компонент. Жидкая фаза, при этом, трактуется как совершенный газ, состоящий из кластеров данного вещества, включающих  $K$  молекул [5]. При этом, выражения для молекулярного веса и молярного потенциала Гиббса такого "газа" имеют вид:

$$\mu_l^* = K * \mu_l, \quad G_s^*(p, T, \gamma) = RT \ln(p \gamma_s^* / p_0 \sum_{(j)} \gamma_j) + K * G_s^0(T) \quad (27)$$

Здесь  $\mu_l$  - молекулярный вес  $l$ -ой компоненты,  $G_s^0(T)$  - стандартный молярный потенциал жидкой фазы [16].

Если записать условие химического равновесия для кластера, то при больших  $K$  оно автоматически переходит в условие равновесия между газовой и жидкой фазами. В реальных расчетах уже при  $K = 100$  ошибка, при определении массовой доли жидкой фазы не превышает 1%.

Задача расчета равновесного состава (24)-(25) решается с использованием методики, описанной в [14, 15], при этом начальное приближение параметров  $Z_K - Z_K^0$ , находится из системы неравенств:

$$\gamma_i \leq \gamma_{i, \min} = \min \left\{ \frac{1}{\mu_i}, \frac{\gamma_K^0}{A_K^i}, K = 1, 2, \dots, N_A \right\},$$

$$\sum_{K=1}^{N_A} A_K^i Z_K^0 \leq \ln \frac{\gamma_{i, \min} RT}{P_0 V} + g_i^0,$$

$$\frac{P_0 V}{RT} \sum_{i=1}^N A_K^i \exp\left(\sum_{l=1}^{N_A} A_l^i Z_l^0 - g_i^0\right) \leq \gamma_K^0.$$

Неравновесными считаются процессы тепломассообмена между газом и частицами,

$$\text{а также поверхностные реакции: } \sum_{r=N_r+1}^{N_r+N_{rs}} (\vec{v}_i^{(r)} - \bar{v}_i^{(r)}) (\vec{W}^{(r)} - \bar{W}^{(r)}) \neq 0.$$

Рассмотрим сферическую многокомпонентную каплю диаметром  $d_s$  и массой  $m_s$ , состоящую из  $N_s$  веществ [17], в жидком или твердом состоянии, для простоты равномерно распределенных по объему частицы.

$$m_s = \sum_i m_{si}, \quad V_s = \sum_i V_{si}, \quad (28)$$

площадь поверхности соответствующая каждому веществу может быть вычислена как:

$$S_{si} = \pi d_s^2 \frac{V_{si}}{V_s}. \quad (29)$$

Обозначим плотность материала частицы через  $\rho_{si}$ , тогда  $V_{si} = \frac{m_{si}}{\rho_{si}}$  и

$$S_{si} = \pi d_s^2 \frac{m_{si} / \rho_{si}}{\sum_j m_{sj} / \rho_{sj}}. \quad (30)$$

Соответственно выражение для средней плотности частицы может быть записано в виде:

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} = \frac{\sum_i m_{si}}{\sum_i m_{si} / \rho_{si}}. \quad (31)$$

Если  $\gamma_{si}$  - число молей  $i$ -ого вещества в килограмме материала частицы, тогда

$$m_{si} = \gamma_{si} \mu_i m_s, \quad \text{соответственно } \gamma_{si} = \frac{m_{si}}{m_s \mu_i}.$$

Пусть газовая смесь, окружающая частицу, многокомпонентная и состоит из  $N$  компонент с концентрациями  $\gamma_i, i = 1, \dots, N$ . В соответствии с гипотезой о том, что процесс испарения происходит в “тонком слое” вокруг частицы, в котором плотность постоянна [5] и равна плотности газа  $\rho$ , будем считать, что мольно-массовые концентрации газовых компонент у поверхности частиц  $\gamma_i^s$  вычисляются из условия равенства потенциалов Гиббса компонент, участвующих в реакциях испарения (конденсации) и поверхностных реакциях окисления, вычисленных при температуре частицы  $T_s$  и плотности газа:

$$\sum_{i=1}^{N+N_s} (\vec{v}_i^{(r)} - \bar{v}_i^{(r)}) G_i = 0, \quad r = N_r + 1, \dots, N_{rs}.$$

Средние концентрации и температуру в “тонком слое” будем рассчитывать по формулам:

$$\gamma_i^b = \beta\gamma_i^s + (1-\beta)\gamma_i ; T_b = \beta T_s + (1-\beta)T , \quad (32)$$

$\beta$  - некоторый параметр из интервала  $[0, 1]$  (в расчетах  $\beta=0.5$ ).

Выражение для потока  $i$ -ого компонента в реакции испарения (конденсации) (15), в соответствии с [5, 17], в первом приближении может быть записано в виде:

$$\dot{m}_i^r = -2\pi d \frac{m_{Si}\rho_s}{\rho_{Si}m_s} \bar{D}_i \bar{\rho} \ln\left(\frac{1-\alpha_i\rho_i/\rho}{1-\alpha_i\rho_i^H/\rho}\right) = -2\pi d \frac{m_{Si}\rho_s}{\rho_{Si}m_s} \bar{D}_i \bar{\rho} \ln\left(\frac{1-\alpha_i\gamma_i\mu_i}{1-\alpha_i\gamma_i^s\mu_i}\right). \quad (33)$$

Здесь  $\rho_i^H = p_i^H / \rho RT_s$ ,  $p_i^H = p_i^H(T_s)$  - давление насыщенных паров  $i$ -ого вещества при температуре частицы,  $\alpha_i$  - параметр, вообще говоря, зависящий от кинетики межфазного массообмена (в расчетах  $\alpha_i = 1$ ).

Для потока тепла от газа к частице, может быть получено выражение [5, 17]:

$$Q = \frac{\bar{C}_p \sum_i \dot{m}_{si}(T - T_s)}{\frac{\bar{C}_p \sum_i \dot{m}_{si}}{e \frac{2\pi d_s \bar{\lambda}}{e}} - 1}. \quad (34)$$

Коэффициенты диффузии -  $\bar{D}_i$ , теплопроводность -  $\bar{\lambda}$ , теплоемкость -  $\bar{C}_p$  и плотность -  $\bar{\rho}$  вычисляются по средним значениям  $(\gamma_i^b, T_b)$  [17]. Тепло  $Q$  идет как на нагрев частицы, так и на испарение материала частицы, таким образом, при наличии химических реакций вида (10) с учетом (15) уравнение для нахождения температуры частицы имеет вид:

$$\frac{dm_s H_s}{dt} = Q + \sum_{r=N_r+1}^{N_r+N_{rs}} \sum_{i=1}^N (\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)}) (\vec{W}^{(r)} - \vec{W}^{(r)}) \frac{\mu_i}{n_s} H_i(T_s) \quad (35)$$

Рассмотрим случай взаимодействия многокомпонентной капли с потоком воздуха на примере частиц алюминия. В процессе окисления капля становится многокомпонентной и состоит из алюминия ( $Al$ ) и оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ). В интересных для практики случаях в процессе нагрева частиц достигается как температура плавления алюминия ( $T_m^{Al} = 933.61 K$ ), так и температура плавления оксида алюминия ( $T_m^{Al_2O_3} = 2327 K$ ). Процесс плавления происходит равновесно, энтальпию частицы можно представить как сумму энтальпий компонент, входящих в её состав:

$$H_s(T) = \gamma_{Al}^s H_{Al}^s(T) + \gamma_{Al}^l H_{Al}^l(T) + \gamma_{Al_2O_3}^s H_{Al_2O_3}^s(T) + \gamma_{Al_2O_3}^l H_{Al_2O_3}^l(T) \quad (36)$$

Здесь верхние индексы относятся “s” к твердой и “l” к жидкой фазам, при этом содержание алюминия и окиси алюминия в частице равно сумме соответствующих концентраций:

$$\gamma_{Al} = \gamma_{Al}^s + \gamma_{Al}^l = \frac{m_{Al}}{m_s \mu_{Al}}; \quad \gamma_{Al_2O_3} = \gamma_{Al_2O_3}^s + \gamma_{Al_2O_3}^l = \frac{m_{Al_2O_3}}{m_s \mu_{Al_2O_3}}. \quad (37)$$

Значение энтальпии  $H_s$  может быть найдено из (35), а температура частицы  $T_s$  и концентрации  $\gamma_{Al}^s$ ,  $\gamma_{Al}^l$ ,  $\gamma_{Al_2O_3}^s$ ,  $\gamma_{Al_2O_3}^l$  из (36). При фиксированных концентрациях  $\gamma_{Al}$  и  $\gamma_{Al_2O_3}$  энтальпия частицы (36) является монотонно-возрастающей функцией температуры. Для вычисления температуры и концентраций может использоваться приведенный ниже алгоритм.

Если  $H_s < \gamma_{Al} H_{Al}^s(T_m^{Al}) + \gamma_{Al_2O_3} H_{Al_2O_3}^s(T_m^{Al})$ , то

$$T_s : H_s = \gamma_{Al} H_{Al}^s(T_s) + \gamma_{Al_2O_3} H_{Al_2O_3}^s(T_s), \quad \gamma_{Al}^s = \gamma_{Al}, \gamma_{Al}^l = 0, \gamma_{Al_2O_3}^s = \gamma_{Al_2O_3}, \gamma_{Al_2O_3}^l = 0.$$

Если  $\gamma_{Al} H_{Al}^s(T_m^{Al}) + \gamma_{Al_2O_3} H_{Al_2O_3}^s(T_m^{Al}) < H_s < \gamma_{Al} H_{Al}^l(T_m^{Al}) + \gamma_{Al_2O_3} H_{Al_2O_3}^s(T_m^{Al})$ , то

$$T_s = T_m^{Al}; \quad \gamma_{Al}^s = \frac{H_s - \gamma_{Al} H_{Al}^l(T_m^{Al}) - \gamma_{Al_2O_3} H_{Al_2O_3}^s(T_m^{Al})}{H_{Al}^s(T_m^{Al}) - H_{Al}^l(T_m^{Al})}, \quad \gamma_{Al}^l = \gamma_{Al} - \gamma_{Al}^s, \gamma_{Al_2O_3}^s = \gamma_{Al_2O_3}, \gamma_{Al_2O_3}^l = 0.$$

Если  $\gamma_{Al} H_{Al}^l(T_m^{Al}) + \gamma_{Al_2O_3} H_{Al_2O_3}^s(T_m^{Al}) < H_s < \gamma_{Al} H_{Al}^l(T_m^{Al_2O_3}) + \gamma_{Al_2O_3} H_{Al_2O_3}^s(T_m^{Al_2O_3})$ , то

$$T_s : H_s = \gamma_{Al} H_{Al}^l(T_s) + \gamma_{Al_2O_3} H_{Al_2O_3}^s(T_s), \quad \gamma_{Al}^l = \gamma_{Al}, \gamma_{Al}^s = 0, \gamma_{Al_2O_3}^s = \gamma_{Al_2O_3}, \gamma_{Al_2O_3}^l = 0.$$

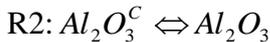
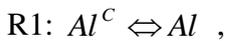
Если  $\gamma_{Al} H_{Al}^l(T_m^{Al_2O_3}) + \gamma_{Al_2O_3} H_{Al_2O_3}^s(T_m^{Al_2O_3}) < H_s < \gamma_{Al} H_{Al}^l(T_m^{Al_2O_3}) + \gamma_{Al_2O_3} H_{Al_2O_3}^l(T_m^{Al_2O_3})$ , то

$$T_s = T_m^{Al_2O_3}; \quad \gamma_{Al_2O_3}^s = \frac{H_s - \gamma_{Al} H_{Al}^l(T_m^{Al_2O_3}) - \gamma_{Al_2O_3} H_{Al_2O_3}^l(T_m^{Al_2O_3})}{H_{Al_2O_3}^s(T_m^{Al_2O_3}) - H_{Al_2O_3}^l(T_m^{Al_2O_3})}, \quad \gamma_{Al}^l = \gamma_{Al}, \gamma_{Al}^s = 0, \gamma_{Al_2O_3}^l = \gamma_{Al_2O_3} - \gamma_{Al_2O_3}^s$$

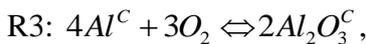
Если  $H_s > \gamma_{Al} H_{Al}^l(T_m^{Al_2O_3}) + \gamma_{Al_2O_3} H_{Al_2O_3}^l(T_m^{Al_2O_3})$ , то

$$T_s : H_s = \gamma_{Al} H_{Al}^l(T_s) + \gamma_{Al_2O_3} H_{Al_2O_3}^l(T_s), \quad \gamma_{Al}^l = \gamma_{Al}, \gamma_{Al}^s = 0, \gamma_{Al_2O_3}^l = \gamma_{Al_2O_3}, \gamma_{Al_2O_3}^s = 0.$$

В связи с тем, что предполагается равновесное протекание процессов в газовой фазе, в настоящей работе используется сокращенный по сравнению с [7] кинетический механизм поверхностных реакций, включающий: реакции испарения (конденсации):



и реакции окисления алюминия:



индекс “с” относится к твердой и жидкой фазам. Скорости реакций  $R1-R3$  в первом приближении можно найти из соотношений (33).

На рис. 1, 2 приведены результаты расчета испарения капель алюминия в воздухе без учета газофазных химических превращений. Из рис. 1 видно, что вначале более горячий воздух нагревает частицы и инициирует поверхностную экзотермическую

реакцию образования окисла ( $R3$ ), протекание которой приводит к нагреву частиц до температуры 2500 К, которая существенно превышает температуру воздуха. При этом происходит плавление алюминия при температуре 933 К (рис. 1, 2), образование твердого, а при достижении температуры плавления (2327 К) жидкого окисла. Далее, так как массовая доля капле небольшая и алюминий полностью расходуется в процессе поверхностной реакции окисления (рис. 2, кривые 1, 2), происходит остывание капле и выравнивание температур газа и частиц (рис. 1). При этом окись кристаллизуется (рис. 1, 2), при  $t = 0.1$  с капля полностью состоит из окиси алюминия  $Al_2O_3$  (рис. 2).

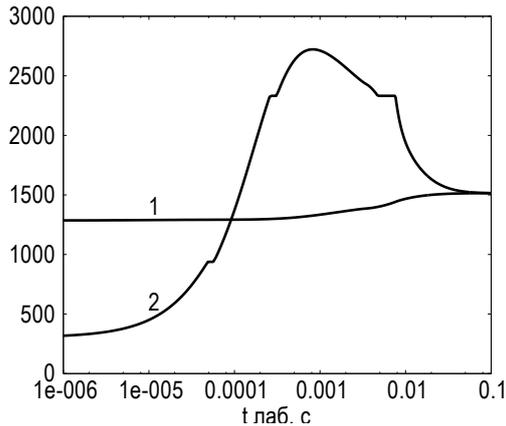


Рис. 1. Зависимость температуры газа (кривая 1) и частиц (кривая 2) от лабораторного времени ( $m_{Al} / m_{Air} = 0.03$ )

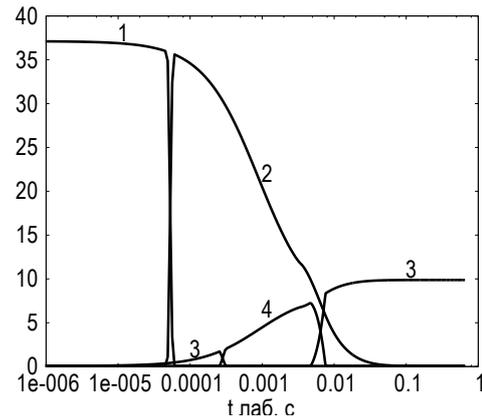


Рис. 2. Зависимость мольномассовых концентраций твердого (кривая 1) и жидкого (кривая 2)  $Al$  и твердого (кривая 3) и жидкого (кривая 4)  $Al_2O_3$  внутри частицы от лабораторного времени.

Рассмотрим случай, когда перед- и за- детонационной волной частицы алюминия и газообразные (отмечены индексом "v") и жидкие продукты сгорания находятся в скоростном и температурном равновесии. Если ввести эффективные плотность и внутреннюю энергию смеси:

$$\rho = \rho_v + n_s m_s, \quad e = \frac{\rho_v}{\rho} e_v + \frac{n_s m_s}{\rho} e_s, \quad (38)$$

то соотношения (16), принимают вид [18]:

$$\begin{aligned} \rho(D-u) &= \rho_0(D-u_0) \\ \rho(D-u)^2 + p &= \rho_0(D-u_0)^2 + p_0 \\ e + \frac{p}{\rho} + \frac{(D-u)^2}{2} &= e_0 + \frac{p_0}{\rho_0} + \frac{(D-u_0)^2}{2} \end{aligned} \quad (39)$$

Необходимо отметить, что решение системы дифференциально-алгебраических уравнений, описывающих одномерные стационарные течения газочапельных смесей при наличии химических и фазовых превращений в координатах, связанных с ударной волной, стремится к решению (39) при удалении от фронта ударной волны.

После алгебраических преобразований из (39) с учетом (26) можно получить уравнения для так называемой равновесной детонационной адиабаты [10, 13].

$$e(T, V, \gamma_i) - e_0 + \frac{1}{2}(p(T, V, \gamma_i) + p_0)(V - V_0) = 0 \quad (40)$$

$$\gamma_i = \gamma_i(T, V, \gamma_k^0)$$

и прямой Релея:

$$p - p_0 - \frac{(D - u_0)^2}{V_0^2}(V_0 - V) = 0; \quad (41)$$

Из (40), (41) и (21) при известной  $D$  могут быть найдены  $V$  и  $T$ , а следовательно,  $p$ ,  $\gamma_i$  и  $u$ .

$$u = u_0 \pm \sqrt{(p - p_0)(V_0 - V)}. \quad (42)$$

Рассматривалась горючая смесь, состоящая из воздуха ( $0.21 O_2 + 0.79 N_2$ ) и твердых частиц алюминия, находящаяся при  $T_0 = 298.15 K$ , продукты сгорания включали 14 компонент [7]:  $AlO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O$ ,  $Al_2O_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $AlN$ ,  $Al_2O_3(ж)$ ,  $Al(ж)$ ,  $AlN(ж)$ ,  $O$ ,  $N$ ,  $Al$ , термодинамические свойства которых заимствовались из [16]. Начальному состоянию горючей смеси отвечает точка с координатами  $(1,1)$  рис. 3. Детонационную волну [18], распространяющуюся со скоростью  $D$ , на фазовой плоскости  $p - V$  можно представить как совокупность ударной волны, множество состояний за ней в зависимости от  $D$  задается ударной адиабатой (кривая 1, рис. 3) и примыкающей к ней волны горения (отрезок прямой Релея, кривая 3, рис. 3), окончание которого соответствует точке на равновесной детонационной адиабате (кривая 2, рис. 3).

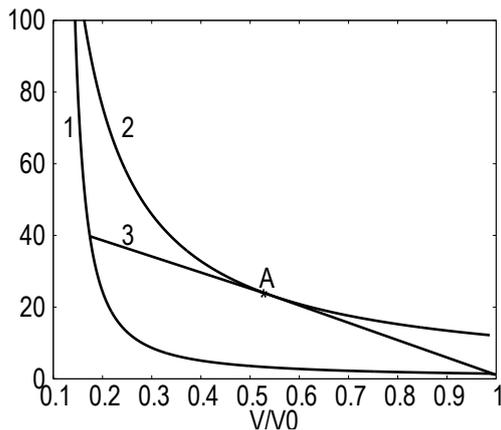


Рис. 3.  $P - V$  диаграмма сгорания смеси частиц алюминия с воздухом в детонационной волне ( $p_0 = 101325 Pa$ ,  $T_0 = 298.15 K$ ,  $m_{Al} / m_{Air} = 0.2$ ). 1 – ударная адиабата, 2 – равновесная детонационная адиабата, 3 – прямая Релея).

Существует минимальная скорость распространения детонации – скорость детонации Чепмена-Жуге [18] (точка минимума на графике зависимости скорости детонации  $D$ , кривая 1, рис. 4), ей соответствует точка  $A$  (рис. 3) касания прямой Релея детонационной адиабаты. Ветвь кривой 2 (рис. 3) левее точки Чепмена – Жуге соответствует пересжатой детонации, правая ветвь физического смысла не имеет. Система (39) при значениях скорости детонации меньше скорости Чепмена-Жуге решений не

имеет. Из рис. 5 видно, что в равновесной детонационной волне в заметных концентрациях содержится мелкодисперсная окись алюминия  $Al_2O_3(ж)$  (кривая 5).

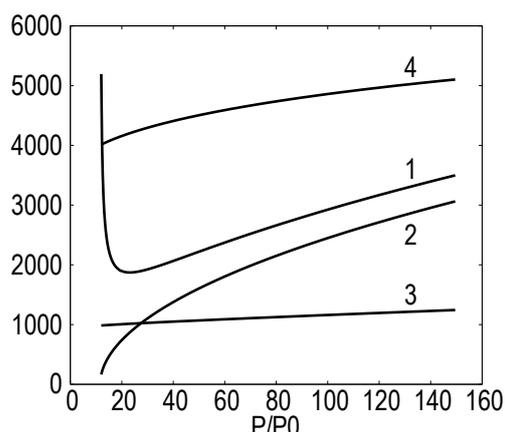


Рис. 4. Изменение скорости детонации (1), скорости (2), скорости звука (3) и температуры (4) продуктов сгорания вдоль равновесной детонационной адиабаты.

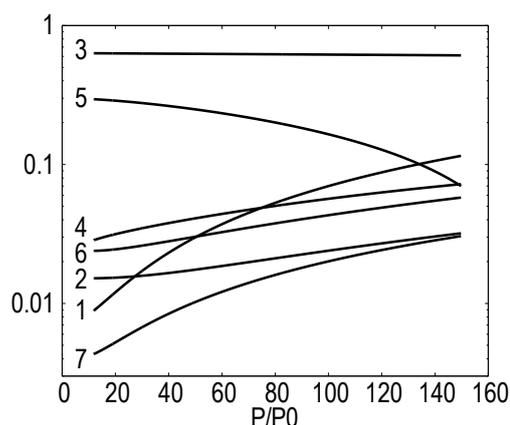


Рис. 5. Изменение массовых долей компонент (1 -  $Al_2O$ , 2 -  $O_2$ , 3 -  $N_2$ , 4 -  $NO$ , 5 -  $Al_2O_3(ж)$ , 6 -  $O$ ) вдоль равновесной детонационной адиабаты.

### Результаты численного моделирования

На рис. 6 (сплошные кривые) и 7 приведены результаты численного моделирования параметров равновесной детонации Чепмена-Жуге для смеси, состоящей из частиц алюминия и воздуха при нормальных условиях ( $p_0 = 101325 \text{ Па}$ ,  $T_0 = 298.15 \text{ К}$ ). Численно решалась система нелинейных алгебраических уравнений, включающая соотношения типа Ренкина-Гюгонио (39), условия Чепмена-Жуге (равенство относительной скорости течения газа равновесной скорости звука:  $D - u = a$ ) и химического равновесия (26). Графики параметров имеют максимум при отношении начальных масс алюминия и воздуха -  $m_{Al} / m_{Air}$  близкой к 0.20 (рис. 6). В рассмотренном диапазоне  $m_{Al} / m_{Air}$  в равновесном составе (рис. 7) могут присутствовать в виде мелких частиц алюминий, нитрат алюминия и окись алюминия. Точка минимума на графике температуры (рис. 6, кривая 2) при  $m_{Al} / m_{Air} \sim 0.65$  связана с появлением в продуктах сгорания жидкого нитрата алюминия (рис. 7).

Исследовалось влияние на параметры детонации Чепмена-Жуге скоростной и температурной неравновесности газовой и дисперсной фаз. Решалась система дифференциально-алгебраических уравнений (16) - (18), включающая соотношения типа Ренкина-Гюгонио, записанные для двухфазной смеси, дифференциальные уравнения описывающие сопротивление и тепломассообмен частиц с несущим газом и газофазные и жидкофазные химические превращения.

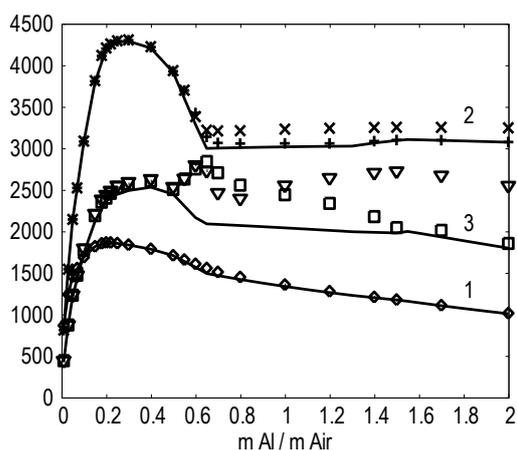


Рис. 6. Зависимость скорости детонации Чепмена-Жуге (1), температуры (2), давления (3) от отношения массы алюминия к массе воздуха.

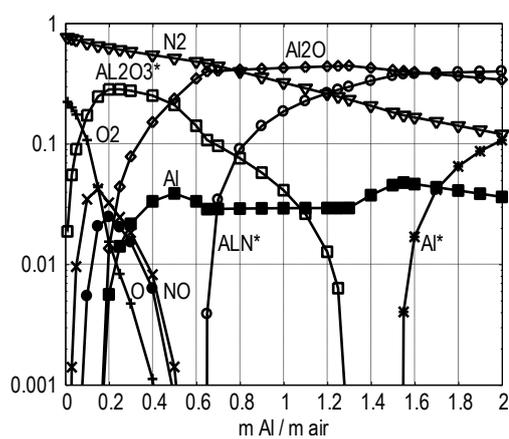


Рис. 7. Зависимость массовых долей компонент в точке Чепмена-Жуге от отношения массы алюминия к массе воздуха ( $Al^*$ ,  $Al_2O_3^*$ ,  $AlN^*$  - в жидком состоянии).

Скорость детонации Чепмена-Жуге определялась как минимальная, при которой данная система имеет решение. Рассматривались частицы алюминия с начальным диаметром 10 мкм, учитывались процессы испарения и плавления  $Al$  и  $Al_2O_3$ , и реакция на поверхности частиц:  $2Al(ж) + 1.5O_2 = Al_2O_3(ж)$ , в газовой фазе считалось, что химические реакции протекают равновесно, при этом учитывалась возможность образования мелкодисперсных  $Al_2O_3(ж)$ ,  $Al(ж)$ ,  $AlN(ж)$ . Необходимо отметить, что полученные результаты носят качественный характер и приводятся для иллюстрации особенностей разработанной методики математического моделирования.

Как отмечается в [13], если протекают неравновесные химические и фазовые превращения, нет никаких физических ограничений запрещающих существование на фазовой траектории точек при скорости детонации превышающей скорость Чепмена-Жуге в которых выполняется условие равенства относительной скорости газа замороженной скорости звука (число Маха -  $M = 1$ ) и, следовательно, рассматриваемая система решений не имеет. Рассчитанная минимальная скорость детонации (рис. 6, кривая 1 – маркер “ $\diamond$ ”) и температура (рис. 6, кривая 2 – маркер “+”) отличается от равновесной (рис. 6, кривые 1, 2 – сплошные линии) менее чем на 0.5%. Давление (рис. 6, кривая 3, маркер “ $\square$ ”) в области  $m_{Al}/m_{Air} > 0.5$  отличается более существенно, тем не менее, все рассчитанные значения соответствуют точке на равновесной детонационной адиабате.

На рис. 8 приведены изменение параметров продуктов сгорания в детонационной волне Чепмена-Жуге при различных соотношениях алюминий - воздух. Расчет проводился до достижения состояния термодинамического равновесия, которое реализовалось на очень больших расстояниях от ударной волны. Переход к полному равновесию осуществлялся через состояние частичного равновесия, которое наблюдалось

через  $0.01 - 0.1$  с после прохождения фронта детонационной волны (рис. 8). В состоянии полного равновесия при  $m_{Al}/m_{Air} = 0.01 - 0.08$  содержались частицы дисперсной фазы (рис. 8б), при  $m_{Al}/m_{Air} > 0.08$  – частицы отсутствовали (рис. 8б), но в продуктах сгорания существенно возросла концентрация мелкодисперсного окисла (рис. 8в). Во всех рассмотренных вариантах, кислород расходовался менее чем за  $0.01$  с после прохождения фронта ударной волны (рис. 8г). Рассчитанное состояние полного равновесия имеет, по-видимому, чисто теоретическое значение и характеризует асимптотические свойства используемой модели и вычислительных алгоритмов. На практике, скорее всего, реализуется состояние частичного равновесия. Существенное отличие по температуре и давлению в состоянии частичного равновесия (рис. 6, маркеры “ $\nabla$ ”, “ $\times$ ”) от полного (рис. 6, маркеры “+”, “ $\square$ ”) наблюдается при  $m_{Al}/m_{Air} > 0.5$  и в некоторых случаях может составлять 25%.

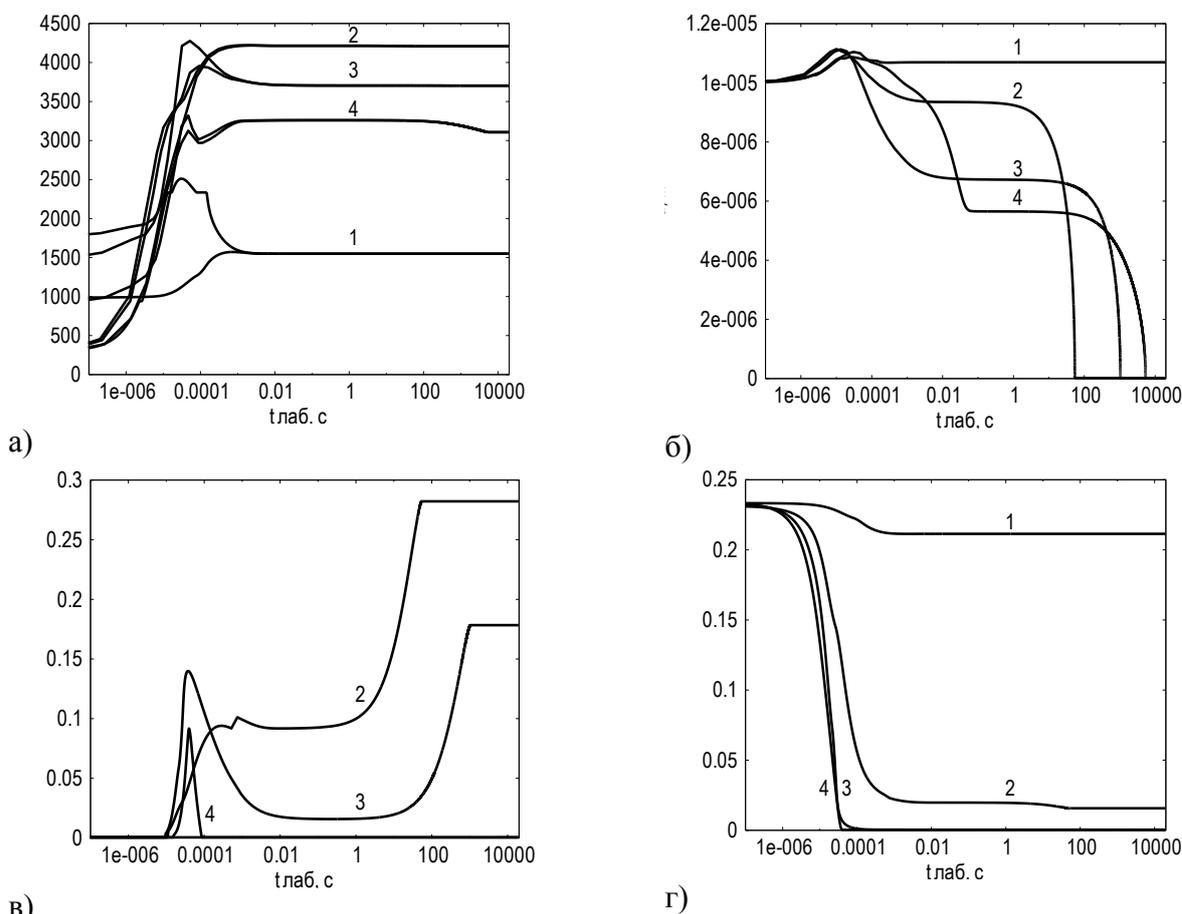


Рис. 8. Зависимость температуры (а), диаметра частиц (б), массовой доли мелкодисперсного окисла (в), концентрации кислорода (г) в детонационной волне от лабораторного времени.  $m_{Al}/m_{Air} = \{ 0.03 - \text{кривая } 1, 0.20 - 2, 0.55 - 3, 1.5 - 4 \}$ .

Рассчитанное время уменьшения массы алюминия в частице в сто раз по связано с наличием “конкуренции” между реакциями испарения и окисления алюминия. В состоянии частичного равновесия во всех рассмотренных вариантах содержатся

дисперсные частицы (кривая 2, рис. 9а), причем их диаметр уменьшается с увеличением  $m_{Al}/m_{Air}$ . Концентрации компонент в продуктах сгорания в состоянии частичного и полного равновесия существенно отличаются. Например, мелкодисперсный окисел алюминия исчезает из состава при  $m_{Al}/m_{Air} = 0.55$  в случае частичного равновесия (рис. 9б) и при  $m_{Al}/m_{Air} = 1.3$  в полном равновесии (рис. 7).

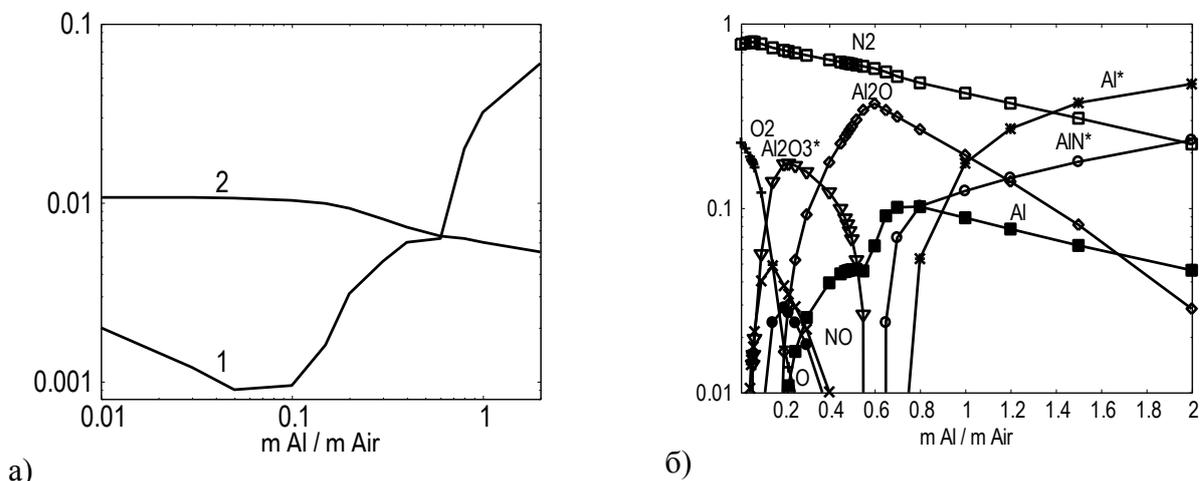


Рис. 9. Зависимость лабораторного времени выгорания алюминия в частице (кривая 1, 9а), диаметра частиц (кривая 2, 9а) и массовых концентраций компонент (9б) в состоянии частичного равновесия от отношения начальных масс алюминия и воздуха.

### Выводы

Разработаны физико-математическая модель, вычислительные алгоритмы и комплекс программ для расчета стационарной детонационной волны в горючей смеси частиц алюминия с воздухом, которые могут быть использованы при моделировании многомерных течений.

Проведено численное моделирование стационарных детонационных волн в стандартных условиях при отношении начальных масс алюминия и воздуха в диапазоне от 0.01 до 2. Расчетным путем получена тонкая структура стационарной детонационной волны, включающая нагрев, плавление, испарение, воспламенение и изменение состава частиц, воспламенение и соответствующее изменение состава газофазных продуктов сгорания, образование мелкодисперсных частиц алюминия, окисла алюминия и нитрата алюминия. Исследовано влияние массовой доли алюминия на минимальную скорость стационарной детонации.

Показано, что разработанная расчетная методика обеспечивает асимптотическое стремление параметров стационарной детонационной волны к равновесным значениям – точке на равновесной детонационной адиабате. При этом на значительном временном отрезке реализуется состояние частичного равновесия, макропараметры в котором

(скорость, температура, давление) близки к соответствующим параметрам при полном равновесии, а концентрации химических компонент существенно отличаются.

Дальнейшее развитие работы связано с уточнением кинетики и скоростей межфазного массообмена, сравнением результатов расчетов с экспериментальными данными и проведением вычислительного эксперимента в широком диапазоне начальных параметров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 09-01-00564-а, 11-08-01066-а).

### **Библиографический список**

1. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах — М.: «Наука», 1972. — 294 с.
2. Медведев А.Е., Федоров А.В., Фомин В.М. Описание горения смесей газа и твердых частиц методами механики сплошной среды//ФГВ, 1984, т. 20, №2, с. 3-9.
3. Гремячкин В.М., Истратов А.Г., Лейпунский О.И. Модель горения мелких капель металла // ФГВ. 1975. Т. 11. № 3. С. 366.
4. Гремячкин В.М., Истратов А.Г., Колесников-Свинарев В.И., Лейпунский О.И. О накоплении; окиси алюминия на горячей частице алюминия //ФГВ. 1980. Т. 16, №1. С. 155-156.
5. Дрегалин А.Ф., Зенуков И.А., Крюков В.Г., Наумов В.И. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергоустановках/ Под ред. В.Е.Алемасова. Из-во Казанского университета, 1985 , 263 с
6. Афанасьева Е.А., Левин В.А. Воспламенение и горение частиц алюминия за ударными и детонационными волнами//ФГВ, 1987, т. 23, №1, с. 8-14.
7. В.И.Малинин, Е.И.Коломин, И.С.Антипин. Модель горения высокоскоростного потока аэрозвеси частиц алюминия, учитывающая кинетику процессов и особенности накопления окисла//Химическая физика,1998,т. 17,№ 10,с. 80-92.
8. Федоров А.В., Фомин В.М., Хмель Т.А. Гетерогенная детонация// В кн. Законы горения/Под ред. Ю.В.Полежаева. М.: Энергомаш, 2006, с. 276-302.
9. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 2: Физико-химическая кинетика и термодинамика//Под ред. Г.Г.Черного и С.А.Лосева – М.: Научно-издательский центр механики. 202. 368 с.
10. У.Г.Пирумов. Математическое моделирование в проблемах охраны воздушного бассейна.- М.: Изд-во МАИ, 2001.-340 с. ил.

11. Волков В.А., Гидаспов В.Ю., Пирумов У.Г., Стрельцов В.Ю. Численное моделирование течений реагирующих газокапельных и газовых смесей в экспериментах по воспламенению метанола // ТВТ. 1998. Т. 36. № 3. С. 424-434.
12. В.Ю.Гидаспов, О.А.Москаленко, У.Г.Пирумов. Численное моделирование стационарных детонационных волн в газовых и газокапельных реагирующих смесях. Вестник МАИ, М., Изд-во МАИ-ПРИНТ, Т. 16 № 2, 2009, с. 51-61.
13. В.В.Лунев. Течение реальных газов с большими скоростями. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 760 с.
14. Волков В.А., Мусин В.Р., Прохоров М.Б. Расчет температуры и равновесного состава продуктов сгорания при заданных плотности и внутренней энергии смеси/Сборник научных трудов –Москва, МАИ, 1983, с. 62-67.
15. В.Ю.Гидаспов. Вычислительный алгоритм решения задачи о распаде произвольного разрыва в равновесно-реагирующем газе. Математическое моделирование, 2006, т. 18, н. 8, стр. 64-76.
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т.// Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – М.: Наука, 1982.
17. А.А.Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М: Наука, 1967.
18. Зельдович Я.Б. Теория горения и детонации газов. Изд-во АН СССР, 1944.

### **Сведения об авторах**

Владимир Юрьевич Гидаспов, ведущий научный сотрудник. Московского авиационного института (национального исследовательского университета), к.ф.-м.н., доцент.

Волоколамское ш., 4, Москва, А-80, ГСП-3, 125993; тел.: (499) 158-48-94, 8-916-141-93-11; e-mail: gidaspov@mai.ru