УДК 534.222

МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНО-ВОЛНОВОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ ОДИНОЧНЫХ ПУЗЫРЬКОВ, КОНЦЕНТРАЦИЯ ПАРОВ ГОРЮЧЕГО В КОТОРЫХ НАХОДИТСЯ ВНЕ ОБЛАСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Фомин П.А., Васильев А.А.

Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-01-00634), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 26.2 «Горение и взрыв», Ведушей научной школы РФ-НШ-247.2012.1.

АННОТАЦИЯ

Сделан расчет ударно-волнового инициирования одиночных кислородсодержащих пузырьков, находящихся в жидких углеводородных горючих. Концентрация паров горючего в пузырьках находится вне концентрационных пределов воспламенения.

Исследована принципиальная возможность конденсации паров горючего при сжатии пузырька, находящегося в жидком циклогексане при относительно высокой начальной температуре. Вследствие конденсации пузырек, концентрация паров горючего в котором изначально превышает верхний концентрационный предел воспламенения, может, тем не менее, взрываться. Сделана оценка скорости конденсации. Она достаточно велика, чтобы существенно изменить химический состав газа и сместить его в область, находящуюся внутри концентрационных пределов воспламенения за время первой пульсации пузырька.

Сделан расчет области воспламенения пузырька в зависимости от начального давления и температуры. Учет конденсации приводит к расширению области взрывных пределов. Увеличение интенсивности падающей ударной волны также расширяет взрывные пределы.

Рассмотрены пузырьковые жидкости (2-ethylhexanal и cumene), в которых концентрация паров горючего изначально меньше нижнего концентрационного предела воспламенения. Показано, что испарение жидкости, вызванное механическим перемешиванием фаз, может сдвинуть химический состава газа внутрь области воспламенения, что при соответствующем росте температуры газа может приводить к взрыву пузырька.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое распространение в химической индустрии получило жидкофазное окисление углеводородов, проводимое при всплытии в нем кислородсодержащих пузырьков при повышенных давлениях и температурах (например, жидкофазное окисление циклогексана [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 тогда, когда их состав находился вне КПВ [3, 4]. Известно также, что область, находящаяся между КПВ, может быть расширена и в присутствии капель горючего или тумана [5]. В настоящей работе будет теоретически исследована принципиальная возможность ударно-волнового инициирования одиночных пузырь-

© Фомин П.А., Васильев А.А.

ков, концентрация паров горючего в которых находится вне области воспламенения (превышает ВКПВ или меньше нижнего концентрационного предела воспламенения (НКПВ)). Будем полагать, что перед нагружением пузырька ударной волной парциальное давление паров горючего в нем равно соответствующему давлению насыщенных паров (время насыщения пузырька парами горючего пренебрежимо мало по сравнению со 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 растет, если начальная температура смеси растет (начальное давление падает). В результате, если начальная температура системы достаточно высока (или начальное давление в системе достаточно мало), 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 γ близок к единице ($\gamma \approx 1$). Например, химический состав газовой смеси, состоящей из кислорода и насыщенных паров циклогексана при температуре 351 К и давлении 0.1 МРа имеет вид: $0.933\ C_6H_{12} + 0.067\ O_2$, а ее показатель адиабаты равен 1.06.

Рассмотрим качественно адиабатическое сжатие газовой смеси в пузырьке. Пусть при этом смесь изначально переобогащена тяжелым углеводородным горючим и, соответственно, имеет близкий к единице показатель адиабаты ($\gamma \approx 1$). Известно, что при адиабатическом сжатии справедливы следующие формулы: $T = T_0(\rho/\rho_0)^{(\gamma - 1)}$, $P = P_0(\rho/\rho_0)^{\gamma}$, $\rho = \rho_0(R/R_0)^3$. Здесь и далее T, P, ρ - температура, давление и плотность газа, R – радиус пузырька, индекс “0” соответствует начальному состоянию. Как видно из приведенных формул, вследствие адиабатического сжатия газовой смеси с $\gamma = 1$, температура газа постоянна, а давление газовой смеси (и парциальное давление паров горючего) растет. Поскольку давление насыщенных паров зависит от температуры (а она постоянна), следует ожидать, что парциальное давление горючего станет выше давления насыщенных паров. А это приведет к конденсации паров горючего.

Если сжатие пузырька ведет к конденсации паров горючего, мольная доля горючего в пузырьке уменьшается, и химический состав газа может сместиться в область между КПВ (рис.1). Температура газа в пузырьке также увеличивается вследствие его сжатия (показатель адиабаты близок, но, все-таки, больше единицы) и выделения теплоты конденсации. Увеличение температуры и сдвиг химического состава газа в область между КПВ может приводить к воспламенению пузырька. Таким образом, изначально переобогащенная тяжелым углеводородным горючим газовая смесь может, тем не менее, взрываться.

Описанная выше принципиальная возможность взрыва переобогащенного горючим газового пузырька, вызванная его адиабатическим сжатием (и соответствующим нагревом), нетривиальна. Поскольку для большинства газовых смесей конденсация паров происходит лишь при понижении температуры, в том числе при охлаждении, связанном с адиабатическим расширением (как в камере Вильсона). Это связано с тем, что для большинства газовых смесей величина γ - 1 недостаточно мала.

Принципиальная возможность конденсации паров горючего при адиабатическом сжатии пузырька и, соответственно, принципиальная возможность ударно-волнового инициирования переобогащенного горючим газового пузырька впервые отмечена в [7]. Но вопрос о влиянии конденсации паров горючего на процесс ударно-волновой динамики и воспламенения пузырька, на параметры и состав газа в пузырьке до и после инициирования, равно как и вопрос о скорости конденсационного процесса, остается открытым и будет исследован в рамках настоящей работы.

Модель динамики и взрыва одиночного пузырька, инициированного ударной волной, предложена в наших работах [8, 9]. Модель учитывает сжимаемость и вязкость жидкости, акустическое излучение пузырька, испарение жидкости, период индукции и тепловыделение химической реакции, сдвиг химического равновесия, возможное образование конденсированного углерода (сажи) в продуктах реакции. Параметры модели были оптимизированы с учетом экспериментальных данных. Химическая реакция и термодинамические параметры газа описывались по моделям химической кинетики и химического равновесия [10, 11]. Полагалось, что в конце периода индукции химической реакции газовая смесь в пузырьке

мгновенно переходит в состояние химического равновесия (скорость химической реакции бесконечно велика), в силу чего давление, температура и молярная масса газа испытывают скачок. Последующая динамика пузырька и межфазный тепло- и массообмен ведут к непрерывному сдвигу химического равновесия.

В настоящей работе данная модель динамики и взрыва одиночного пузырька модифицирована с целью учета возможной конденсации паров горючего, описанной выше. До момента воспламенения пузырька на каждом шаге интегрирования системы обыкновенных дифференциальных уравнений рассчитываются парциальное давление паров горючего P^f и давление его насыщенных паров P^f_{sat}. Если $P^f > P^f_{sat}$, считается, что происходит конденсация. В качестве первого приближения предполагается, что она происходит мгновенно. Масса перешедших в жидкость паров горючего вычисляется таким образом, чтобы в результате конденсации выполнялось условие $P^f = P^f_{sat}$. При этом выражение для расчета молярной массы газа, а также законы сохранения массы и энергии записываются с учетом межфазного тепло- и массообмена.

Степень пересыщения газовой смеси характеризуется параметром переохлаждения θ [12]. Если имеется возможность конденсации паров горючего ($P^f > P^f_{sat}$), то $\Theta > 0$. В конце конденсационного процесса ($P^f = P^f_{sat}$) достигается состояние насыщения и $\Theta = 0$.

Если в рамках предлагаемой модели динамики пузырька игнорировать конденсацию, то рассчитанная величина Θ будет равна своему максимально возможному значению для данных давления и температуры. Если скорость конденсации конечна, текущая величина Θ будет находиться в диапазоне между своим максимально возможным значением (рассчитанным исходя из текущих термодинамических параметров газа) и нулем, и будет тем ближе к нулю, чем выше скорость конденсации.

Известно, 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 (с размером больше критического) устойчивы и обнаруживают тенденцию к дальнейшему росту и превращению в капельки жидкости. Кроме того, внутри газового пузырька возможно появление и дополнительных центров конденсации, которые могут существенно увеличить скорость конденсации. Например, схлопывание пузырька при его ударно-волновом нагружении сопровождается образованием кумулятивной струйки жидкости, пробивающей пузырек насквозь [13]. Данная струйка частично диспергируется с образованием жидких “осколков”. В результате внутрь пузырька “впрыскиваются” дополнительные центры конденсации. Например, с носика струйки срываются микрокапли горючего. В случае пересыщенного газа микрокапли горючего, механически распыленные внутри пузырька, являются дополнительными центрами конденсации и, соответственно, могут существенно интенсифицировать конденсационный процесс.

Возникает следующий вопрос. Является ли рассматриваемый процесс конденсации паров настолько быстрым, чтобы существенно изменить состав газовой фазы в пузырьке в течение того периода времени, когда конденсация паров термодинамически возможна. Если нет, конденсации не произойдет, несмотря на потенциальную возможность. Чтобы ответить на данный вопрос, была рассмотрена конденсация паров горючего на поверхности микрокапель, возникающих при диспергировании кумулятивной струйки внутри пузырька. Была сделана оценка характерного времени конденсации. Показано, что это время меньше характерного времени сжатия пузырька на первой пульсации.

Будем называть газовые смеси бедными, если концентрация паров горючего в них меньше НКПВ. Экспериментальные данные показывают, что при нагружении ударной волной бедные парами горючего пузырьки, могут, тем не менее, взрываться. Например, в работе [14] исследовано ударно-волновое нагружение пузырьков воздуха, помещенных в 2-ethylhexanal ($C_8H_{18}O_2$) и кумол (cumene, C_9H_{12}) при P_0 = 1 атм, T_0 = 293 K. НКПВ 2-ethylhexanal и cumene равны 0.85% и 0.8% соответственно. В то время как мольная 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 рассматриваемых пузырьков ясно показывает, 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 В на рис.1) проанализирован в рамках данной работы.

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

Давление за фронтом ударной волны P_{shock} полагалось постоянным. Момент времени $t = 0$ соответствовал моменту нагружения пузырька ударной волной и началу его схлопывания.

Результаты расчетов показали, что учет конденсации существенно (в 4.5 раза) уменьшает минимальный относительный радиус пузырька. Причина состоит в том, что конденсация существенно уменьшает массу газа, и, соответственно, значительно уменьшает его давление, препятствующее сжатию пузырька в ударной волне. Таким образом, сжатие пузырька, рассчитанное с учетом конденсации, прекращается на более поздней стадии.

На рис.2 представлены расчеты ударно-волнового инициирования пузырьков, сделанные с учетом конденсации паров для трех начальных составов газа. $P_0 = 0.1$ MPa, $P_{shock} = 1$ MPa, $R_0 = 1.85$ мм. Начальный состав газа: $\alpha_0^f\ C_6H_{12} + (1 - \alpha_0^f)\ O_2$. Стрелочки указывают момент воспламенения газа. 1 : $\alpha_0^f = 0.933$, $T_0 = 351$ K; 2 : $\alpha_0^f = 0.725$, $T_0 = 343$ K; 3 : $\alpha_0^f = 0.363$; $T_0 = 323$ K. Период индукции химической реакции вычислялся по соответствующей формуле для газовой смеси, в которой отсутствует конденсация.

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

В расчетах полагалось, что к моменту истечения периода индукции химический состав газа сместился в область между КПВ. Если это не так (то есть период индукции, согласно нашим расчетам, истек, а концентрация паров горючего все еще выше ВКПВ), воспламенение все равно произойдет, но в несколько более поздний момент времени, чем показано на рис.2. А именно, тогда, когда концентрация паров горючего станет меньше ВКПВ. Скачок давления (рис.2(b)) есть результат мгновенного взрыва пузырька. Как видно из рис.2(d), конденсация приводит к тому, что пузырьки теряют значительную массу паров горючего до момента воспламенения. Например, пузырек с начальной температурой $T_0 = 351.15$ K и составом $0.933\ C_6H_{12} + 0.067\ O_2$ теряет 86% массы паров циклогексана.

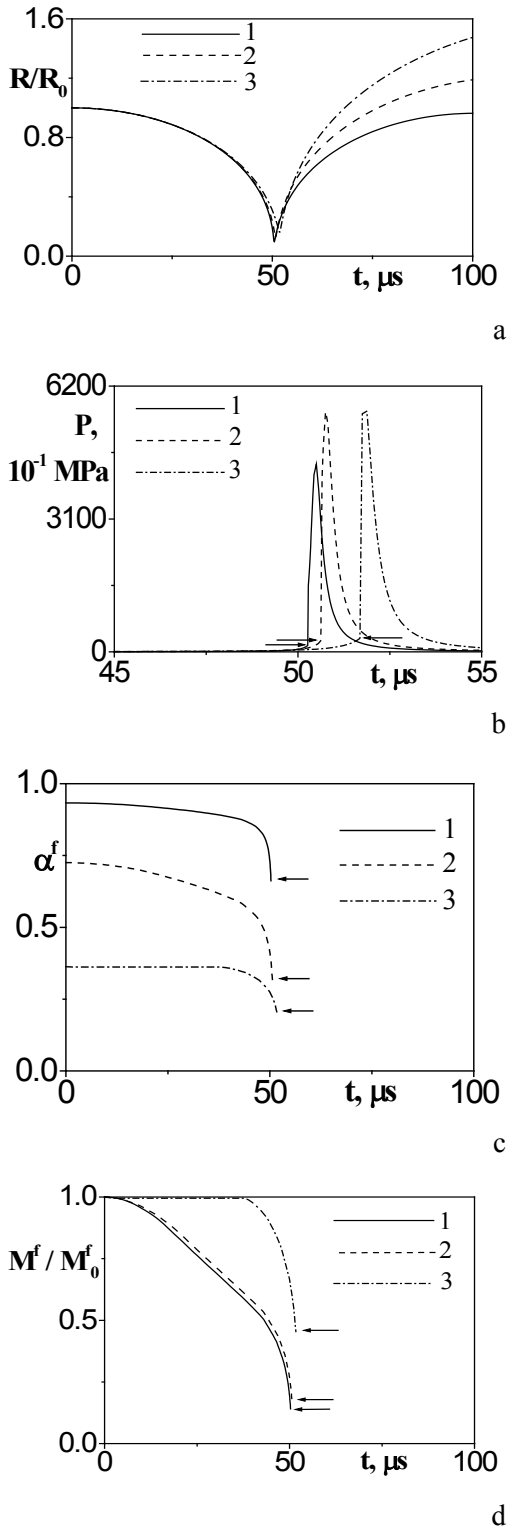

Рис.2 Расчет динамики и взрыва пузырька в ударной волне с учетом конденсации паров горючего (первая пульсация).

В результате, мольная доля паров горючего уменьшается с 0.993 до 0.66 (кривая 1 на рис.2(c)). Таким образом, химический состав газа смещается в направлении области воспламенения и происходит взрыв, поскольку к этому моменту времени температура и давление газа достаточно велики.

На основе предложенной модели сделан расчет взрывных пределов пузырька без и с учетом конденсации паров горючего в зависимости от начального давления и температуры (рис.3); P_{shock} = 4 MPa, R_0 = 1.85 мм. Результаты расчета представлены на рис.3, где 1 – давление насыщенных паров циклогексана; 2, 3 – расчет взрывных пределов пузырька без и с учетом конденсации. Видно, что учет конденсации приводит к расширению области взрывных пределов. Таким образом, конденсация должна учитываться при оценке взрывобезопасности пузырьковых смесей.

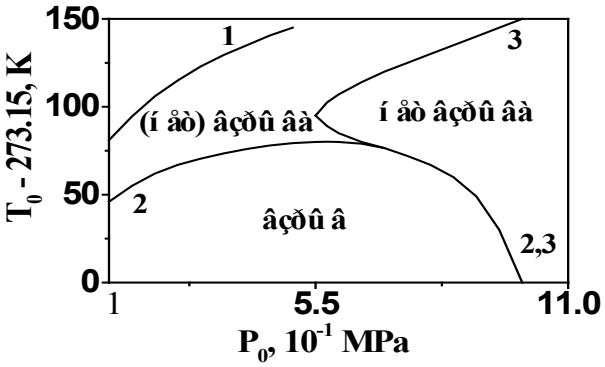

Рис.3 Расчет взрывных пределов пузырька.

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 и (ii) испарение жидкого горючего с поверхности пузырька.

Для оценки суммарной массы микрокапель M_m, диспергируемых в газ, использована хорошо известная формула для расхода кумулятивной струи, проникающей в мишень [15]. Если поперечное сечение струи представляет собой окружность, тогда $M_m/M_0 \approx 0.03$, где M_0 – начальная масса газа в пузырьке.

Рассмотрим газовую смесь углеводородного горючего с воздухом в пузырьке. Смесь имеет химический состав $\alpha_0$fuel + (1 - α_0)Air. Мольная и массовая доли горючего равны α_0 и β_0. Его молярная масса равна M_{fuel}. Если новая порция жидкого горючего, перешедшая в газ, имеет массу εM_0, то новая мольная доля горючего α равна: $\alpha = (\beta_0 + \varepsilon)/[\beta_0 + \varepsilon + M_{fuel}/M_{Air} \cdot (1 - \beta_0)]$, где M_{Air} – молярная масса воздуха. Таким образом, для пузырька воздуха, помещенного в жидкий 2-ethylhexanal, испарение жидкости с ε=0.03 изменит мольную долю горючего с 0.23·10-2 до 0.9·10-2. Для пузырька воздуха, помещенного в жидкий кумол, испарение таких же масс горючего изменит мольную долю горючего от 0.43·10-2 до 1.2·10-2 соответственно. Это означает, что в результате испарения микрокапель концентрация горючего в газе становится больше НКПВ (рис.1). В результате пузырьки, концентрация паров горючего в которых изначально меньше НКПВ, могут, тем не менее, взрываться.

Отметим, что характерное время испарения микрокапель с размером в несколько микрон существенно меньше, чем промежуток времени между пробиванием пузырька кумулятивной струйкой и моментом максимального сжатия пузырька на первой пульсации [14].

В дополнение к межфазному тепло- и массообмену, вызванному механическим перемешиванием фаз, 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, которая включает разницу между температурами газа и жидкости и коэффициент теплоотдачи [16].

Расчет ударно-волновой динамики бедных горючим пузырьков с учетом межфазной диффузии и теплопроводности на поверхности пузырька показал, что интенсивность подобных процессов невелика и не может сместить состав бедной горючим смеси в область между КПВ. Это означает, что ударно-волновое воспламенение бедных горючим пузырьков связано, главным образом, с механическим перемешиванием фаз и последующим испарением микрокапель.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сделан расчет ударно-волновой динамики и воспламенения одиночных кислородсодержащих пузырьков в жидком циклогексане, находящихся при высокой начальной температуре. Показана принципиальная возможность конденсации паров горючего при адиабатическом сжатии таких пузырьков. Конденсация меняет химический состав газа, уменьшая мольную долю горючего. В результате конденсации и роста температуры газа, вызванных адиабатическим сжатием, пузырьки, концентрация паров горючего в которых изначально превышает ВКПВ, могут, тем не менее, взрываться.

Принципиально важно, что циклогексан относится к числу тяжелых углеводородов с высоким давлением насыщенных паров. В силу чего смесь насыщенных паров циклогексана с окислителем, находящаяся при достаточно высокой температуре, имеет близкий к единице показатель адиабаты, и рассматриваемый конденсационный процесс возможен.

Сделана оценка характерного времени конденсации. Показано, что скорость конденсации достаточно велика, чтобы существенно изменить химический состав газа и переместить его в область между концентрационными пределами воспламенения за время фазы сжатия пузырька в ударной волне.

Рассмотрена ударно-волновая динамика и взрыв бедных горючим одиночных кислородсодержащих пузырьков, помещенных в жидкие углеводородные горючие. В качестве примера рассмотрены кислородсодержащие пузырьки в кумоле и 2-этилгексанале. Показано, что испарение горючего, связанное с механическим перемешиванием фаз (диспергирование и последующее испарение микрокапель), может существенно увеличить содержание горючего в газе. В результате чего пузырьки, концентрация паров горючего в которых изначально меньше НКПВ, могут, тем не менее, взрываться. Этот результат находится в согласии с имеющимися экспериментальными данными.

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 Safety Env. Prot. – 1990. – Vol. 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 – 42. – P. 1077-1087.
4. Chen J.R., Lee C.M. Safe acetoxylation of propylene: the role of oxygen // Process Safety Progress. – 2005. – Vol. 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. // Chemical Engineering Journal. –2004. – Vol. 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 // Proceedings of 11th International Symposium of Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries (Loss Prevention 2004). – Prag, Chech Republic, 2004. – P. 2179-2185.
8. Fomin P.A., Mitropetros K., Hieronymus, H. Modeling of detonation processes in chemically active bubble systems at normal and elevated initial pressures // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2003. – Vol. 16. – N 4. – P. 323-331.
9. Fomin P.A., Mitropetros K., Hieronymus H. Theoretical analysis of shock induced bubble explosion with long ignition delay // Proceedings of European Combustion Meeting (ECM 2005), CD-ROM. – Belgium, Louvain-la-Neuve, 2005.
10. Nikolaev Yu.A., Fomin P.A. Approximate equation of kinetics in heterogeneous systems of gas-condensed-phase type // Combustion, Explosion and Shock Waves. –1983. – Vol. 19. – N 6. – P. 737-745.
11. Fomin P.A., Mitropetros K., Hieronymus H. Approximate model of chemical equilibrium in heterogeneous gas-particles mixtures // Proceedings of the 4th International

Seminar on Fire and Explosion Hazards, Bradley D., Drysdale D., Molkov V. (Eds.), ISBN 1 85923 186 1, FireSERT, University of Ulster, N. Ireland, UK, 2004. – P. 219-228.
12. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. – М.: Наука, 1966.
13. Pinaev A.V., Sychev A.I. Structure and properties of detonation in a liquid-gas bubble system // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1986. –1986. – Vol. 22. –N 3. – P. 360-368.
14. Mitropetros, K. (2005) Shock induced bubble explosions in liquid cyclohexane. – Berlin.: BAM-Dissertationsreihe, Band 11, 2005.
15. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Проблемы гидродинамики и их математические модели. – М.: Наука, 1973.
16. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1969.

© Фомин П.А., Васильев А.А.