

УДК 534.222.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА И АЛЛЕНА

В. Ю. Ульяницкий, А. А. Штерцер, И. С. Батраев

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, ulianv@hydro.nsc.ru

Для исследования детонации газовых смесей создан специализированный стенд, в котором точная подача компонентов взрывчатой смеси и интенсификация перехода горения в детонацию в протяженном цилиндрическом канале организованы с использованием систем компьютеризированного детонационного комплекса CCDS2000. Экспериментально определены скорость детонации и размер ячейки детонационного фронта в смесях композиционного топлива на основе метилацетилена и аллена с кислородом, а также определены концентрационные пределы стационарной детонации в трубе диаметром 26 мм. Выполнены расчеты параметров детонации, проведено сопоставление с экспериментом. Для сравнения изучена детонация смесей ацетилена и пропан-бутана с кислородом в аналогичных условиях.

Ключевые слова: газовая детонация, параметры детонации, ячеистая структура, композиционное топливо МАФ, детонационное напыление.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучены детонационные характеристики многих известных газовых топлив, таких как водород, ацетилен, пропан, пропилен, бутан и др. Что касается детонационных параметров композиционных (смесевых) углеводородных топлив, то, кроме как для пропан-бутана [1] или синтез-газа [2], данных в литературе практически нет. В частности, это касается и топлива, известного под названием МАФ (метилацетилен-алленовая фракция) и представляющего собой смесь метилацетилена (пропина) и аллена (пропадиена), стабилизированную с целью безопасности пропаном, пропиленом, бутаном, бутadiеном, изобутаном, изобутиленом или другими углеводородами в различных сочетаниях. И аллен, и метилацетилен имеют одну и ту же химическую формулу C_3H_4 , но их молекулы отличаются структурным строением ($H_2C=C=CH_2$ и $CH_3C\equiv CH$ соответственно). В настоящее время МАФ находит все большее применение в газовой сварке и резке металлов вместо ацетилена, поскольку он дешевле и безопаснее. В США и ряде других стран МАФ из-

вестен под названием MAPP-gas. Детонационные характеристики МАФ представляют интерес как по соображениям взрывобезопасности, так и в связи с возможным его использованием в технологиях и устройствах, где применяется газовая детонация, в частности в технологии детонационного напыления, поэтому целесообразно сравнить детонационные характеристики МАФ и используемых для детонационного напыления ацетилена и пропан-бутана.

Стенд для экспериментальных исследований был создан на базе компьютеризированного детонационного комплекса CCDS2000 [3–5], разработанного в ИГиЛ СО РАН в качестве нового поколения оборудования для детонационного напыления. В экспериментах измеряли скорость детонации и регистрировали ячеистую структуру детонационного фронта методом следовых отпечатков. Расчеты параметров детонации выполнены с помощью компьютерного кода DETON, разработанного в ИГиЛ СО РАН на основе подхода, в котором рассматривается идеальная детонация с мгновенной химической реакцией [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Схема экспериментов представлена на рис. 1. Детонация возбуждалась в стволе диаметром 26 мм и длиной до 2 м, состоящем из казенной секции 1, проставки 2 и дульной секции 3. Казенная секция соединялась с камерой смешения-зажигания 4 аппарата CCDS2000.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ (НШ № 2695.2014.1), программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 63 и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00164).

© Ульяницкий В. Ю., Штерцер А. А., Батраев И. С., 2015.

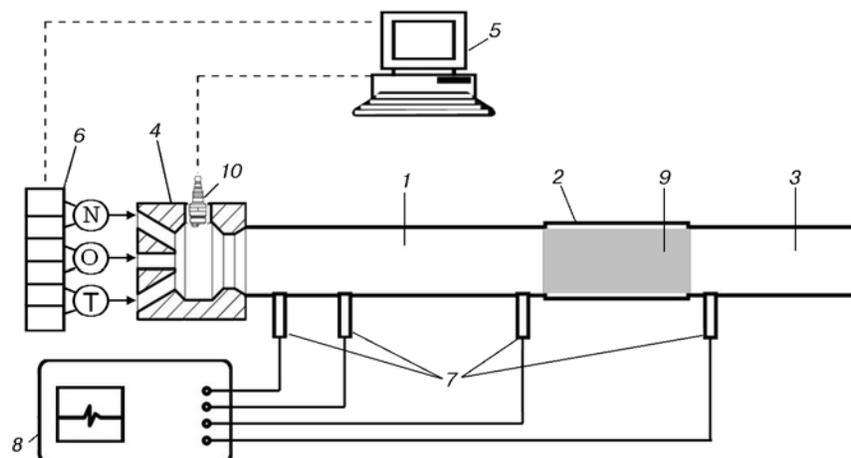


Рис. 1. Экспериментальный стенд:

1 — казенная секция ствола, 2 — проставка, 3 — дульная секция ствола, 4 — камера смешения-зажигания, 5 — блок управления, 6 — газораспределитель, 7 — пьезодатчики, 8 — осциллограф, 9 — закопченная фольга, 10 — свеча зажигания, Т — топливо, О — окислитель, N — азот

Заряд взрывчатой смеси формировался в стволе в результате проточной подачи топлива и окислителя через управляемый компьютером 5 газораспределитель 6 с двумя каналами подачи каждого газового компонента. Для регистрации детонационного фронта в стенках казенной и дульной секций устанавливались четыре пьезодатчика давления 7 конструкции, описанной в [7], сигнал от которых регистрировался четырехканальным осциллографом Tektronix TDS 2004B 8, что позволяло измерять скорость детонации на трех независимых участках ствола. Ячейка детонационного фронта регистрировалась методом следовых отпечатков на закопченной фольге 9, устанавливаемой в проставке. Детонация инициировалась автомобильной свечой зажигания 10 от мощного разрядного устройства аппарата CCDS2000.

Благодаря оригинальной конструкции [4, 5] со стабилизацией расхода компонентов смеси, система подачи газов аппарата CCDS2000 обеспечивает необходимое соотношение и высокую однородность смешения компонентов взрывчатой смеси. Газовые компоненты подаются из баллонов через стабилизатор давления — диафрагму (жиклер) заданного сечения. Стабилизатор поддерживает постоянное избыточное давление более 0.09 МПа, что позволяет обеспечивать звуковое истечение газов через калиброванные жиклеры с точной регулировкой состава посту-

пающей в смеситель и затем в ствол газовой смеси. Величина заряда (объем взрывчатой смеси) с высокой точностью задается временем срабатывания быстродействующих ($3 \div 4$ мс) клапанов FESTO.

Важным преимуществом использования CCDS2000 является возможность формирования стратифицированного заряда с переменным составом по длине ствола путем закрытия и открытия соответствующих клапанов по заданной программе-циклограмме (рис. 2) при формировании взрывчатой смеси. В частности, при заполнении ствола смесью относительно трудно детонирующего состава камеру зажигания и начальный участок казенной секции можно заполнить более активной смесью с тем же или даже другим более активным топли-

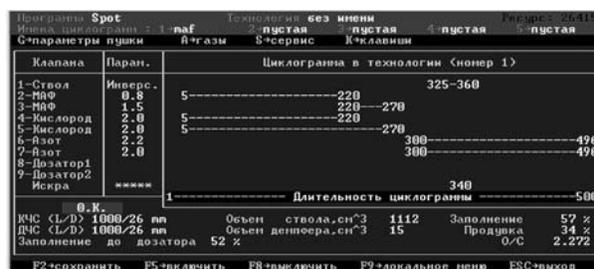


Рис. 2. Циклограмма организации выстрела в экспериментах с МАФ

вом, например ацетиленом. Такая схема, наряду с оригинальной конструкцией камеры зажигания [4], обеспечивает надежное возбуждение детонации в стволе вплоть до предельного стационарного режима — спиновой детонации.

В исследовании использовались промышленные газы: МАФ, кислород, ацетилен и пропан-бутан («летний», соотношение компонентов 50/50, эквивалентная формула $C_{3.5}H_9$). Изменение соотношения топливо/окислитель в газораспределителе CCDS2000 проводилось путем изменения сечения жиклеров в диапазоне 0.5 ÷ 2 мм. Наличие своего канала подачи для каждого компонента позволяло варьировать соотношение от 1 до 32. Содержание топлива в смеси с учетом расходных коэффициентов, рассчитываемых для каждого газового компонента по формуле сверхзвукового истечения из сосуда через малое отверстие [8], можно было варьировать в диапазоне 5 ÷ 95 %. Однородность смешения компонентов взрывчатой смеси была протестирована на ацетиленокислородных смесях. Полученные результаты по скорости детонации в пределах погрешности измерения не отличались от результатов для смесей соответствующего состава, предварительно перемешанных в стационарных условиях.

Первый датчик для регистрации скорости детонации устанавливался на расстоянии 50 мм от камеры зажигания, второй — на расстоянии 250 мм, третий — 750 мм (сразу перед проставкой), четвертый — за проставкой длиной 150 мм, а расстояние между третьим и четвертым датчиками равнялось 300 мм. Погрешность измерения скорости детонации определялась точностью расположения чувствительных кристаллов пьезодатчиков и не выходила за пределы ± 2 мм. Таким образом, погрешность измерения скорости на указанных интервалах не превышала 2 %.

Ячеистую структуру фронта детонации регистрировали по классической методике следовых отпечатков на закопченной фольге. Чтобы не создавать лишних возмущений при распространении детонации по фольге, внутренний диаметр проставки был на две толщины фольги больше внутреннего диаметра ствола. Детонация считалась стационарной, если ее скорости на втором и третьем участках не отличались в пределах погрешности измерения и регистрируемая ячеистая структура существенно не менялась по длине фольги. В экспериментах на фольгу, вместо традиционного ее

копчения в задымленном потоке, распыляли из баллончика черную акриловую краску (например, Motip), которую после высыхания обжигали с помощью газовой горелки. Такая методика существенно сокращает время подготовки эксперимента. Типичные фотографии полученных следовых отпечатков приведены на рис. 3.

Продольный размер ячейки b рассчитывался, как в [9, 10], — по количеству следовых линий одного направления, пересекающих продольную линию на отпечатке (рис. 3, *a, б*).

Кроме изучения детонации МАФ-кислородных смесей, для сравнения были проведены аналогичные исследования с ацетиленом и пропан-бутаном, широко используемыми для детонационного напыления.

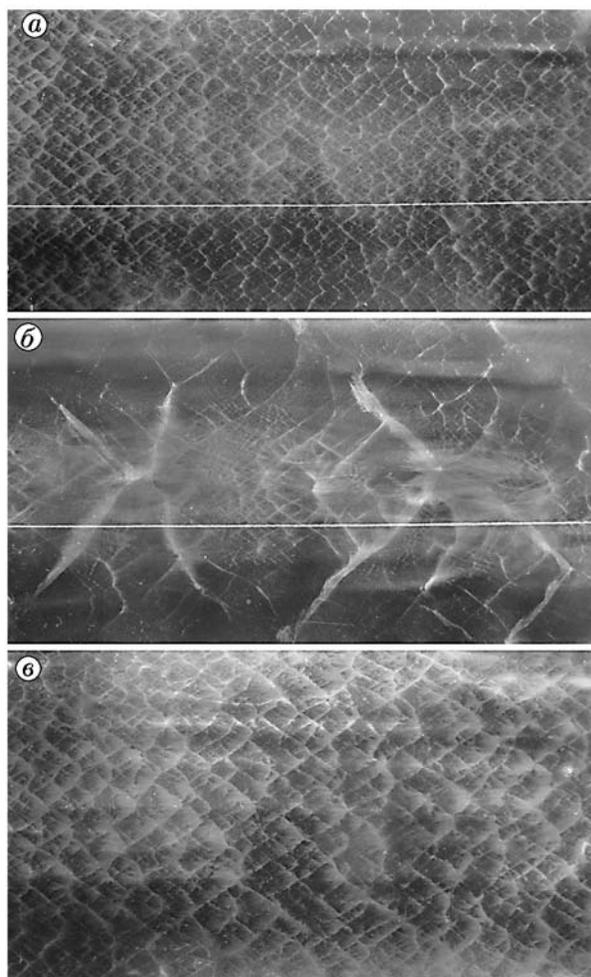


Рис. 3. Следовые отпечатки:

смеси: *a* — МАФ + $15O_2$, размер ячейки 6.5 мм; *б* — МАФ + $30O_2$, двухголовый спин; *б* — пропан-бутан + $15O_2$, размер ячейки 8 мм

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ДЕТОНАЦИИ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Перед проведением экспериментов были выполнены расчеты параметров детонации сравниваемых топлив: МАФ, пропан-бутана (ПБ, 50/50) и ацетилена с кислородом. Необходимые для равновесных расчетов термодинамические данные для газовых компонентов взяты из таблиц [11]. Отсутствующие в [11] данные для метилацетилена и аллена (C_3H_4) взяты из [12]: теплота образования метилацетилена 186 кДж/моль, аллена — 192 кДж/моль. Поскольку расчетные возможности кода DETON ограничены в части наличия твердого (углеродного) компонента в продуктах детонации, расчеты начинали с содержания топлива 50 % для ацетилена, 36 % для пропан-бутана и 40 % для МАФ, а заканчивали содержанием 5 % для всех топлив. Расчетные зависимости скорости детонации D , температуры продуктов детонации T и динамического напора продуктов детонации G представлены на рис. 4. Ди-

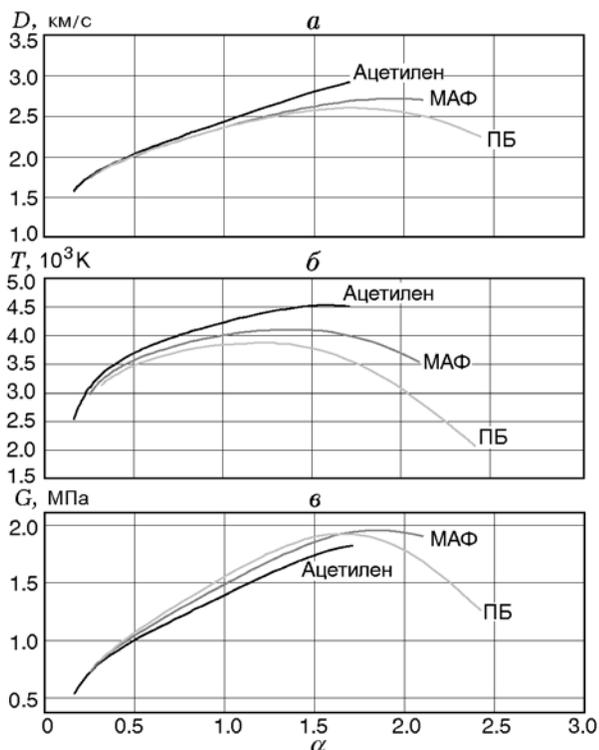


Рис. 4. Зависимость скорости (а), температуры продуктов (б) и динамического напора продуктов детонации (в) от степени отклонения от стехиометрии

намический напор, имеющий решающее значение при разгоне частиц порошка в детонационном напылении, рассчитывался по формуле $G = \rho u^2/2$, где ρ — плотность продуктов детонации, u — массовая скорость продуктов за фронтом детонационной волны.

По техническим характеристикам промышленного МАФ (метилацетилен-аллен-пропилен-пропан) регламентируется только относительное массовое содержание смеси метилацетилен + аллен к пропилен + пропан — 70/30. Поэтому в предварительных расчетах было проанализировано влияние относительного соотношения метилацетилен/аллен и пропан/пропилен на параметры МАФ-кислородных смесей. Оказалось, что при вариации содержания одного из компонентов пропан/пропилен от 0 до 100 % при неизменном содержании окислителя скорость детонации и температура продуктов детонации изменяются менее чем на 5 %. Незначительным оказалось и влияние относительного содержания метилацетилена и аллена. Определяющее значение имеет общее содержание метилацетилен + аллен в смеси. Причем существенное (более 5 %) изменение параметров обнаруживается только при отклонении относительной доли этих компонентов более чем на 10 %. На рисунках представлены результаты расчетов для МАФ в массовом соотношении метилацетилен/аллен/пропилен/пропан 35/35/15/15. С пересчетом массовых соотношений на объемные (молярные) получается химический состав $5C_3H_4 + C_3H_8 + C_3H_6$, который можно рассматривать в качестве комплексного углеводородного топлива с приближенной эквивалентной формулой $C_3H_{4.9}$.

Расчетные значения параметров для стехиометрических составов, а также их максимальные значения и значения на границах расчетного диапазона приведены в таблице (p — давление продуктов детонации).

В эксперименте стационарная детонация регистрировалась при содержании в смеси от 5 до 50 % МАФ и от 5 до 40 % ПБ. В ацетиленовых смесях пределов детонации в стволе диаметром 26 мм удалось достичь только в случае сильно переобогащенных смесей, содержащих около 90 % C_2H_2 , в бедных же смесях даже при предельном для нашего эксперимента содержании 5 % C_2H_2 регистрировалась самоподдерживающаяся детонация с ячейкой меньше диаметра ствола. Измерения проведены в $10 \div 12$

Результаты расчета параметров в стехиометрии, максимумах и на границах расчетного диапазона

Состояние	D , м/с	T , К	p , МПа	u , м/с	G , МПа
Ацетилен					
Стехиометрия	2 425	4 215	3.38	1 108	1.38
Максимум	2 932	4 535	4.6	1 311	1.82
Содержание 5 %	1 580	2 556	1.49	689	0.54
Содержание 50 %	2 932	4 517	4.6	1 311	1.82
МАФ					
Стехиометрия	2 369	4 003	3.61	1 089	1.49
Максимум	2 715	4 101	4.83	1 228	1.95
Содержание 5 %	1 743	2 985	1.89	784	0.73
Содержание 40 %	2 703	3 530	4.79	1 208	1.9
Пропан/бутан 50/50					
Стехиометрия	2 353	3 835	3.69	1 086	1.54
Максимум	2 602	3 875	4.69	1 188	1.92
Содержание 5 %	1 830	3 123	2.12	831	0.84
Содержание 36 %	2 251	2 030	3.5	961	1.27

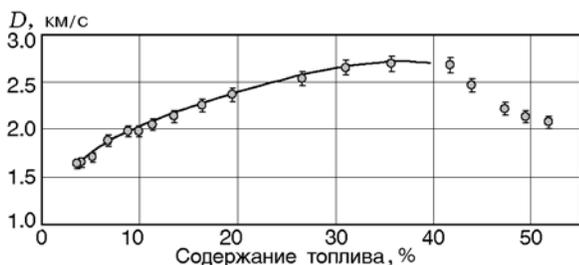


Рис. 5. Зависимость скорости детонации МАФ-кислородных смесей от содержания топлива во взрывчатой смеси

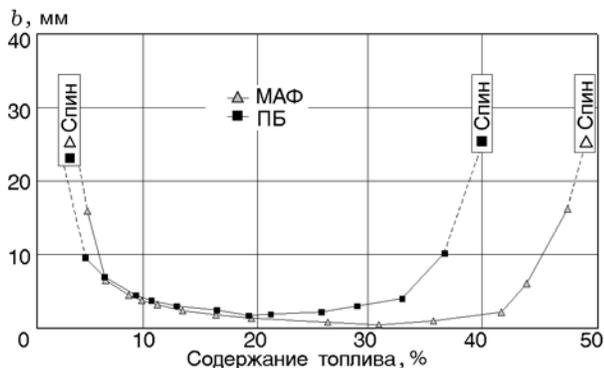


Рис. 6. Экспериментальные данные по размеру ячейки

точках интервала концентрационных соотношений. Для каждого соотношения выполнено по три опыта и вычислено среднее значение. Результаты экспериментов по скорости детонации представлены на рис. 5, по размеру ячейки — на рис. 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ расчетных данных (см. рис. 4, *a, б*) позволяет отметить некоторые закономерные изменения детонационных параметров при вариации содержания топлива в смеси. На рисунках представлены зависимости параметров детонации от содержания топлива в смеси по степени отклонения от стехиометрии α , которая рассчитывается как отношение содержания топлива во взрывчатой смеси к содержанию этого топлива в смеси стехиометрического состава.

Для всех трех топливных компонентов отличие скоростей детонации в смесях стехиометрического состава не превышает 3 % (71 м/с) и монотонно уменьшается при пропорциональном уменьшении содержания топлива (обеднении смесей) (см. рис. 4, *a*). С обогащением смесей различие увеличивается и в максимумах расхождение скоростей уже превышает 300 м/с (см. таблицу). При этом МАФ во всем диапазоне находится между детонационно более активным ацетиленом и менее активным ПБ. Поскольку высокая детонационная активность ацетилена обусловлена наличием в его структуре «слабой» тройной углеродной связи, то тройная углеродная связь метилацетилена и двойная аллена, входящих в состав МАФ, вполне закономерно определяют место МАФ между ацетиленом и ПБ, компонентами которого являются «прочные» молекулы основного гомологического ряда углеводородов. Вполне закономерно и увеличение различия с ростом содержания топливного компонента во взрывчатой смеси. Еще более наглядно эту закономерность отражает соотношение температур продуктов детонации (см. рис. 4, *б*), напрямую связанных с тепловым эффектом химической реакции.

Более сложной выглядит эволюция динамического напора продуктов детонации (см. рис. 4, *в*). При одинаковых значениях α в рассматриваемых бедных и даже обогащенных до $\alpha \approx 1.5$ топливных смесях скорости детонации и, соответственно, массовые скорости (u) отличаются незначительно, поэтому различие соот-

ношений G определяется в первую очередь соотношением плотностей, существенно зависящим от соотношения молекулярных масс топлив (C_2H_2 , $C_3H_{4.9}$, $C_{3.5}H_9$), где у ПБ безусловное преимущество.

Следует отметить, что хорошее соответствие расчета и эксперимента по скорости детонации МАФ (см. рис. 5) свидетельствует о правильном выборе осредненного состава $5C_3H_4 + C_3H_8 + C_3H_6$ этого топлива, выпускаемого производителем.

Поскольку есть прямая корреляция между размером ячейки и энергией прямого инициирования газовой детонации [10], можно сделать заключение, что полученные данные отражают большую в сравнении с пропан-бутаном взрывчатую способность МАФ. Наименьший продольный размер ячейки в пропан-бутановых кислородных смесях (≈ 2 мм) (см. рис. 6) почти вчетверо больше, чем в кислородных смесях с МАФ (≈ 0.6 мм). С другой стороны, МАФ несколько уступает ацетилену, у которого в кислородных смесях при нормальных условиях ($p_0 = 1$ атм) вдвое меньший минимальный размер ячейки (≈ 0.3 мм).

Следует отдельно отметить, что стационарный самоподдерживающийся в стволе диаметром 26 мм режим для МАФ, как и для ацетилена, существует и за границей сажеобразования в сильно переобогащенных смесях, в то время как для ПБ вблизи границы сажеобразования — это уже предел детонации. При содержании в смеси $36 \div 40$ % ПБ наблюдается двух- или одноголовый спин, а в МАФ-кислородной смеси на границе сажеобразования размер ячейки (≈ 2 мм) еще на порядок меньше диаметра ствола (см. рис. 6). При этом и в богатых смесях с МАФ вплоть до границы сажеобразования, в отличие от смесей с ПБ, сохраняется высокая температура продуктов детонации (на границе — 3530 К для МАФ и 2030 К для ПБ, см. таблицу). Это означает, что МАФ, так же как ацетилен, можно использовать для детонационного напыления при малом содержании кислорода в смесях, что важно для нанесения твердосплавных карбидных покрытий во избежание потери карбидов из-за выгорания углерода. Поскольку МАФ более безопасен, чем ацетилен, это создает определенные перспективы его использования в детонационном напылении, так же как и в других газодетонационных технологиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований впервые изучена детонация многокомпонентного углеводородного топлива на основе метилацетилена и аллена (газ МАФ). Рассчитаны и измерены основные параметры детонационных волн и определены пределы существования стационарных режимов при нормальных начальных условиях в трубе диаметром 26 мм. Установлено, что по детонационной способности МАФ уступает ацетилену, но активнее пропан-бутана. По скорости детонации и температуре продуктов детонации его положение также между ацетиленом и пропан-бутаном. Эксперименты с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси выполнены на оригинальном стенде с использованием компьютеризированного детонационного комплекса CCDS2000. Следует отметить, что если в смесях, предварительно смешанных в стационарных условиях, детонация ацетилена и пропан-бутана хорошо изучена, то сама реализация надежного возбуждения стационарной детонации при широкой вариации концентрационных соотношений с кислородом, а также регистрация характеристик детонационных волн этих топлив в стволе с проточной подачей компонентов взрывчатой смеси выполнены впервые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гавриленко Т. П., Ульяницкий В. Ю. Использование пропан-бутана в установках детонационного напыления // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 1. — С. 92–98.
2. Васильев А. А. Детонационные свойства синтез-газа // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 6. — С. 90–96.
3. Ulianitsky V. Yu., Shtertser A. A., Zlobin S. B., Smurov I. Yu. Computer-controlled detonation spraying: from process fundamentals toward advanced applications // J. Therm. Spray Technol. — 2011. — V. 20, Iss. 4. — P. 791–801.
4. Ульяницкий В. Ю., Кириякин А. Л., Штерцер А. А., Злобин С. Б. Установка для детонационного напыления покрытий: пат. РФ № 2 399 430. — Оpubл. 20.09.2010; бюл. № 26.
5. Ульяницкий В. Ю., Кириякин А. Л., Штерцер А. А., Злобин С. Б. Установка для детонационного напыления покрытий: пат. РФ № 2 399 431. — Оpubл. 20.09.2010; бюл. № 26.
6. Николаев А. А., Топчиян М. Е. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 3. — С. 393–404.

7. **Гавриленко Т. П., Николаев Ю. А.** Пьезодатчик давления // Физика горения и взрыва. — 1982. — Т. 18, № 3. — С. 127–129.
8. **Лойцянский Л. Г.** Механика жидкости и газа. — Изд. 5-е, перераб. — М.: Наука, 1978.
9. **Vasil'ev A. A.** Cell size as the main geometric parameter of multifront detonation wave // J. Propul. Power. — 2006. — V. 22, N 6. — P. 1245–1260.
10. **Васильев А. А., Митрофанов В. В., Топчийн М. Е.** Детонационные волны в газах // Физика горения и взрыва. — 1987. — Т. 23, № 5. — С. 109–131.
11. **Термодинамические** свойства индивидуальных веществ / под ред. Н. П. Глушко. — М.: Изд-во АН СССР, 1967.
12. **www.xumuk.ru.**

Поступила в редакцию 29/V 2014 г.
