

## О НАДЕЖНОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИХ В ОЦЕНКАХ ПАРАМЕТРОВ МНОГОФРОНТОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

А. А. Васильев

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

Для топливно-кислородных смесей водорода и типичных углеводородов при их разбавлении азотом обнаружено более быстрое увеличение размера ячейки и других важнейших параметров многофронтной детонации по сравнению с предсказываемым кинетическими расчетами. Установлено, что при разбавлении стехиометрической водородно-кислородной смеси дополнительным количеством кислорода или водорода также проявляется расхождение экспериментальных и расчетных данных по мере возрастания концентрации добавляемого компонента. В то же время разбавление этих смесей гелием или аргоном не приводит к подобному эффекту. Высказано предположение о причине подобного расхождения. Сделан вывод о необходимости корректировки кинетических данных применительно к детонационным условиям.

Ключевые слова: горение, детонация, критический диаметр дифракции, критическая энергия инициирования, кинетика детонации.

### ВВЕДЕНИЕ

Значительные пространственные и временные неоднородности локальных параметров многофронтной детонационной волны (ДВ) делают практически невозможным проведение достоверных экспериментальных исследований не только детальной кинетики химических реакций в детонационных условиях, но даже и «осредненной». Потому большая часть кинетических исследований традиционно проводится при однородных состояниях среды, которые типичны для ударных волн (УВ). Результаты измерений за УВ затем с той или иной степенью достоверности экстраполируются на условия детонации.

В действительности условия за плоской УВ и криволинейной ДВ сильно различаются. Вследствие этого практически для всех топлив «осредненные» кинетические данные различных авторов для задержки воспламенения  $\tau$ , будучи экстраполированы в область характерных для детонации газодинамических параметров (температура, плотность или концентрация, давление), дают заметный разброс значений  $\tau$  (см., например, [1, 2]).

Отметим, что традиционно при расчетах газодинамики реагирующих смесей используются два типа кинетических данных для периода индукции  $\tau$ :

а) простейшая формула Аррениуса при описании «осредненной» кинетики, коэффициенты которой определяются путем аппроксима-

ции ударно-волновых экспериментальных данных о задержках воспламенения смеси:

$$\tau = \frac{A \exp(E/RT)}{[f]^{k_1} [o]^{k_2} [in]^{k_3}}, \quad (1)$$

где  $E$  — энергия активации «лимитирующей» реакции индукционного периода,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура смеси в зоне индукции, в квадратных скобках — концентрации компонентов смеси ( $f$  — топливо,  $o$  — окислитель,  $in$  — инертная добавка),  $A$ ,  $k_i$  — численные коэффициенты;

б) схема детальной кинетики горючей смеси (например, более тысячи элементарных реакций для углеводородных топлив), где  $\tau$  является после решения полной (или разумно укороченной) системы уравнений для скоростей всевозможных элементарных реакций при превращении исходной системы в продукты. В идеале, после численного решения подобной системы уравнений можно проанализировать характер изменения периода индукции (определив его, например, по максимальной скорости нарастания температуры).

Необходимость корректного определения периода индукции  $\tau$  становится очевидной при оценках пропорциональных ему важнейших параметров детонации, таких как критическая энергия инициирования, критический размер газовых зарядов, размер каналов в случае предельных режимов распространения ДВ, размер каналов для дифракции ДВ и т. д. Эти параметры играют существенную роль в оценке

взрывоопасности горючих смесей и могут быть выражены через размер ячейки  $a$  многофронтной ДВ, который, в свою очередь, может быть рассчитан через  $\tau$  с использованием моделей детальной или «осредненной» кинетики.

### РАЗБАВЛЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В [3] впервые было обращено внимание на то, что для стехиометрических топливно-кислородных смесей (ТКС) водорода и типичных углеводородов ( $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ) при их разбавлении азотом и переходе к топливно-воздушным смесям (ТВС) размер ячейки  $a(N_2)$  многофронтной ДВ демонстрирует более крутое нарастание по сравнению с величинами, предсказываемыми кинетическими расчетами. Для этих же смесей при разбавлении их аргоном или гелием экспериментальные величины  $a(Ar, He)$  хорошо согласуются с расчетными вплоть до очень высоких концентраций инертного газа, заметно превышающих концентрацию азота в стехиометрической ТВС. Попытки «оптимизировать» значение  $\tau$  в области детонационных параметров за счет повторного «осреднения и переаппроксимации» совокупности кинетических данных различных авторов для получения новых обобщенных кинетических констант уравнения (1) не устраняют расхождения экспериментальных и расчетных линий  $a(N_2)$ .

В [4] было установлено, что необычное поведение размера ячейки  $a$  — чем больше концентрация азота, тем больше расхождение между экспериментальными и теоретическими величинами — не исчезает при замене простейшей формулы «осредненной» кинетики (формулы Аррениуса) на схему «детальной» кинетики: рассчитанные по модели «детальной» кинетики линии  $a(N_2)$  нарастают несколько круче линий, соответствующих «осредненной» кинетике, но по-прежнему остаются ниже экспериментальных.

Заметный разброс экстраполированных значений  $\tau$  в области детонационных параметров для любых топлив (как «осредненной», так и детальной кинетической схем) приводит к разбросу значений  $a$  и других детонационных параметров, пропорциональных  $a$ . На рис. 1 в качестве примера представлены данные о критическом диаметре дифракции ДВ: символы — экспериментальные данные [5–9] для стехиометрических ТКС при разбавлении их азотом

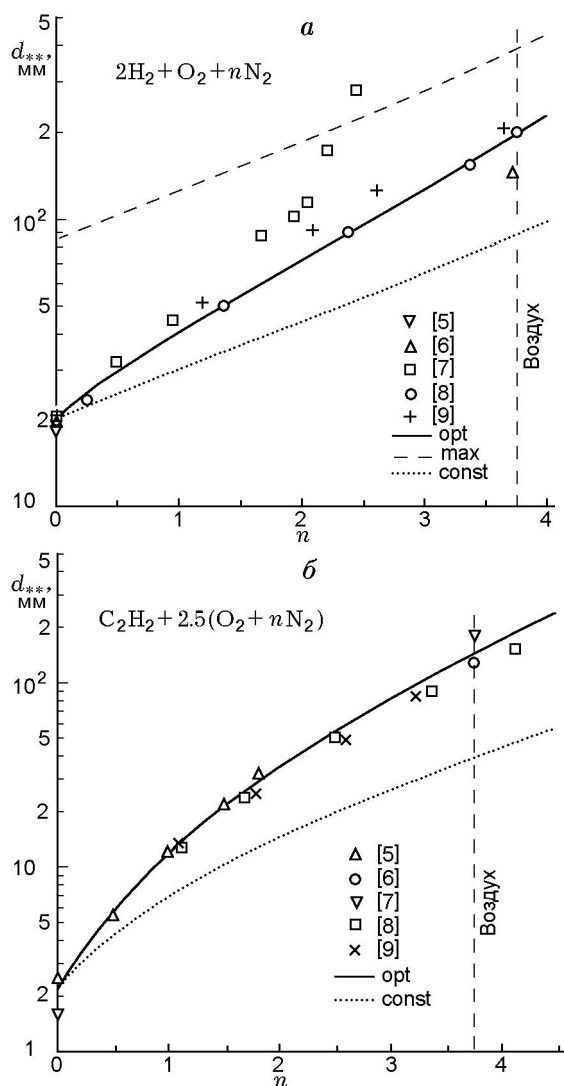


Рис. 1

( $p_0 = 0.1$  МПа,  $n$  — молярное соотношение  $N_2$  и  $O_2$ , вертикальные линии соответствуют воздуху:  $n = 3.76$ ); сплошные линии — расчет по методике [3] зависимости  $d_{**}(n)$  с использованием формулы Аррениуса для периода индукции  $\tau$ , нижние пунктирные линии соответствуют «оптимальным» коэффициентам для ТКС, верхняя штриховая — «максимальным» задержкам.

Особенностью графиков является более быстрое по сравнению с расчетными величинами нарастание экспериментальных значений  $d_{**}$  при разбавлении ТКС азотом. Как и для размера ячейки  $a(n)$ , возрастающее расхождение между экспериментальными и расчетными зависимостями  $d_{**}(n)$  при увеличении  $n$

не исчезает при замене формулы Аррениуса для «осредненной» кинетики на схему детальной кинетики, т. е. численные значения скоростей элементарных реакций в области параметров, типичных для детонации, не обладают достаточной точностью и позволяют анализировать лишь качественные видоизменения профилей индукционного времени без особых гарантий их количественного согласия с экспериментальными величинами. Проблема корректности кинетических коэффициентов становится определяющей при анализе различных смесей, когда параметры смесей изменяются в очень широких пределах, например от нижнего до верхнего концентрационного пределов, от низких до высоких давлений и температур и т. д.

Дополнительное подтверждение недостаточной точности кинетических данных для условий детонации независимо получено в [10]: авторы продемонстрировали результаты трехмерных расчетов спиновой ДВ с использованием схемы «детальной» кинетики для стехиометрической водородно-воздушной смеси при  $p_0 = 0.1$  МПа и получили, что расчетная спиновая ДВ реализуется в трубе диаметром 1 мм. Но экспериментально невозможно получить спиновую ДВ для этой смеси в трубе столь малого диаметра (реально  $d_{spin} > 5$  мм). Иными словами, даже детальная кинетическая схема тщательно исследованного водородного топлива, будучи экстраполирована на условия детонации, предсказывает заниженные в пять раз результаты!

И еще один аргумент: на состоявшемся в Бельгии 6-м Международном семинаре по структуре пламен (Брюссель, 13–17 сентября 2008 г.) один из создателей современных кинетических схем проф. А. Коннов (Vrije Universiteit Brussel) признал, что в существующую схему реакций для водородно-воздушной смеси необходимо ввести дополнительные реакции, поскольку даже для процесса горения наблюдается определенное рассогласование расчетных и экспериментальных концентраций промежуточного радикала NO [11].

Совокупность экспериментальных и расчетных данных свидетельствует, что при численных расчетах параметров детонации ТВС современные кинетические схемы предсказывают заниженные значения размера ячейки (и остальных пропорциональных размеру ячейки  $a$  величин) по сравнению с эксперименталь-

ными.

## РАЗБАВЛЕНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Еще раз отметим, что необычное поведение размера ячейки  $a$  (и других параметров) надежно установлено для стехиометрических смесей при разбавлении их азотом [3, 4]. Поэтому чрезвычайно важно проверить существование подобного эффекта для нестехиометрических смесей, когда не только инертный разбавитель (Ar, He, N<sub>2</sub>, ...), но и другие добавляемые компоненты (топливо или окислитель) оказываются в избытке и должны вести себя как нереагирующие («инертные») вещества.

В данной работе на примере стехиометрической смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при удалении от стехиометрии в сторону нижнего или верхнего концентрационного пределов за счет разбавления смеси кислородом или водородом экспериментально проанализировано поведение размера ячейки и критического диаметра дифракции ДВ. Отметим, что в случае топливно-кислородных смесей, типичных для лабораторных исследований, эксперименты по измерению размера ячейки  $a$  проводятся, как правило, при пониженных начальных давлениях, когда значения  $a$  достаточно велики (порядка 1 мм и больше) и легко регистрируются на следовых отпечатках. С точки зрения опасности основной интерес представляют взрывы при атмосферном давлении. Для их исследования требуются особые способы регистрации мелкоячейистой структуры («двойная экспозиция») в топливно-кислородных смесях или крупномасштабные высокотратные полигонные исследования для топливно-воздушных смесей.

Отметим одно кажущееся противоречие для смеси, например,  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + n\text{O}_2$ . С одной стороны, при  $n \neq 0$  коэффициент стехиометрии  $\phi = 1/(1+n) < 1$ , т. е. смесь обедняется (при разбавлении азотом — остается стехиометрической ( $\phi = 1$ )). С другой стороны, для добавляемого кислорода нет свободного водорода (на образование  $\text{H}_2\text{O}$  уже задействовано необходимое количество) и он должен вести себя подобно инертному газу (не участвует в химической реакции, но влияет на газодинамику течения). Аналогично при добавлении водорода ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + n\text{H}_2$ ) коэффициент стехиометрии равен  $\phi = (2+n)/2 > 1$  — обогащение смеси.

В работе представлены результаты комплексных расчетных и экспериментальных исследований. Методика расчета важнейших параметров горения и детонации, включая размер ячейки  $a$  и критические энергии инициирования, подробно изложена в [12] и положена в основу компьютерной программы «Безопасность». Расчеты ведутся в предположении идеальности газовых компонентов и химического равновесия продуктов. В качестве стандартного выбрано состояние  $p_0 = 10^5$  Па и  $T_0 = 298$  К, расчеты проведены также и для других давлений и температур.

На рис. 2 представлены зависимости скорости детонации  $D_0$  от молярной концентрации разбавителя  $C$ , добавляемого к стехиометрической смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Расчетные данные четко разделились на две группы: а) для легких газов с высокой скоростью звука (He и

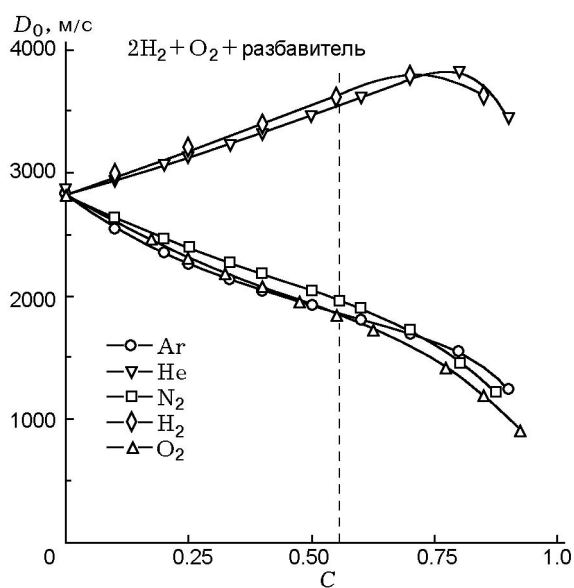


Рис. 2

$\text{H}_2$ ) с увеличением концентрации скорость детонации  $D_0$  возрастает, достигает максимума и только затем уменьшается; б) для тяжелых газов ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) скорость детонации  $D_0$  монотонно уменьшается с ростом концентрации разбавителя.

Критическая энергия инициирования рассматриваемого процесса (горения или детонации) традиционно выступает как мера взрывоопасности горючей смеси: чем меньше энергия инициирования, тем более опасна смесь. Поскольку энергия инициирования детонации  $E_{*ν}$  может быть определена через характерный размер структуры многофронтной ДВ — размер ячейки  $a$ , то  $a$  наряду с  $E_{*ν}$  представляет одну из важнейших характеристик смеси (индекс симметрии  $ν = 1, 2, 3$  соответствует плоскому, цилиндрическому и сферическому случаям).

В таблице для различных разбавителей при «воздушном» соотношении добавки и кислорода ( $n = 3.76$ ) представлены результаты расчета основных параметров ДВ и ее зоны индукции: скорость  $D_0$ , температура  $T_2$ , давление  $p_2$  и степень сжатия смеси  $σ_2$  в зоне индукции; периоды индукции, рассчитанные с помощью формулы Аррениуса для «осредненной» кинетики —  $τ_{\text{Arr}}$  или с помощью схемы детальной кинетики —  $τ_{\text{detail}}$ ; давление  $p_d$  и температура  $T_d$  продуктов детонации; размер ячейки  $a$ ; критическая энергия инициирования сферической детонации  $E_3$ .

Прежде всего, обратим внимание на давление и плотность в зоне индукции — они намного превышают аналогичные величины, реализуемые за УВ при экспериментальных исследованиях, посвященных определению кинетических коэффициентов формулы Аррениуса. В предпоследней и последней строках представлены данные для случаев, когда добавка  $3.76\text{O}_2$

Смесь	$D_0$ , м/с	$T_2$ , К	$p_2/p_0$	$σ_2$	$τ_{\text{Arr}}$	$τ_{\text{detail}}$	$p_d/p_0$	$T_d$ , К	$a$ , мм	$E_3$ , Дж
$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	2837	1764	33	5.58	0.094	0.088	18.8	3682	1.59	6
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{He}$	3551	2043	30.9	4.51	0.135	—	18.1	3319	2.33	39
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{Ar}$	1860	2043	30.9	4.51	0.135	—	18.1	3319	1.22	5.6
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$	1969	1531	27.4	5.38	1.046	0.8	15.6	2945	11	3360
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{H}_2$	3640	1629	29	5.31	0.335	—	16.3	3096	6.87	731
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{O}_2$	1846	1466	27	5.5	0.123	0.3	15.2	2880	1.19	4.3
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{O}_2$ (in)	1846	1466	27	5.5	0.584	—	15.2	2880	5.68	462

рассматривается как реагирующая или инертная соответственно. Это заметно сказывается на величинах  $a$  и  $E_3$ .

На рис. 3 представлены экспериментальные (символы) [5–9, 13–15] и расчетные данные о размере ячейки  $a$  и критическом диаметре  $d_{**}$  в зависимости от молярной доли разбавителя. Все обозначения вверх относятся к азоту, вниз — к кислороду. Особенностью новых графиков является более быстрое нарастание экспериментальных значений размера ячейки и критического диаметра дифракции ДВ при разбавлении смеси кислородом (подобно эффекту при разбавлении азотом).

Возрастающее различие между экспериментальными и расчетными данными при увеличении молярного отношения разбавителя и окислителя ( $n$ ) не исчезает при замене формулы Аррениуса для «осредненной» кинетики на схему детальной кинетики.

Возможная причина необычного эффекта может быть связана с немонотонным влиянием давления на химическую кинетику, например, как на рис. 4, где представлена качественная зависимость задержки воспламенения  $\lg \tau$  от давления  $\lg p$ . Отметим, что подобные профили типичны для многих углеводородных топлив, где в некоторой области параметров химическая реакция замедляется, а задержка воспламенения начинает возрастать и проходит через максимум (см., например, [1, 16]).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большая часть кинетических измерений проводилась при однородных условиях, типичных для ударно-волнового эксперимента (осредненные параметры). Такие экспериментальные данные затем экстраполируются с той или иной степенью достоверности на область детонационных параметров. Как правило, детонация характеризуется более высокими давлениями, поэтому экстраполяция может быть недостаточно корректной.

За счет простой корректировки кинетических коэффициентов можно достичь удовлетворительного согласования экспериментальных и расчетных величин по отдельности для топливно-кислородных и топливно-воздушных смесей. Но проблема корректировки кинетических данных (какие брать?) остается для смесей, содержащих различное количество азота, или при удалении от стехиометрии в сторону пределов.

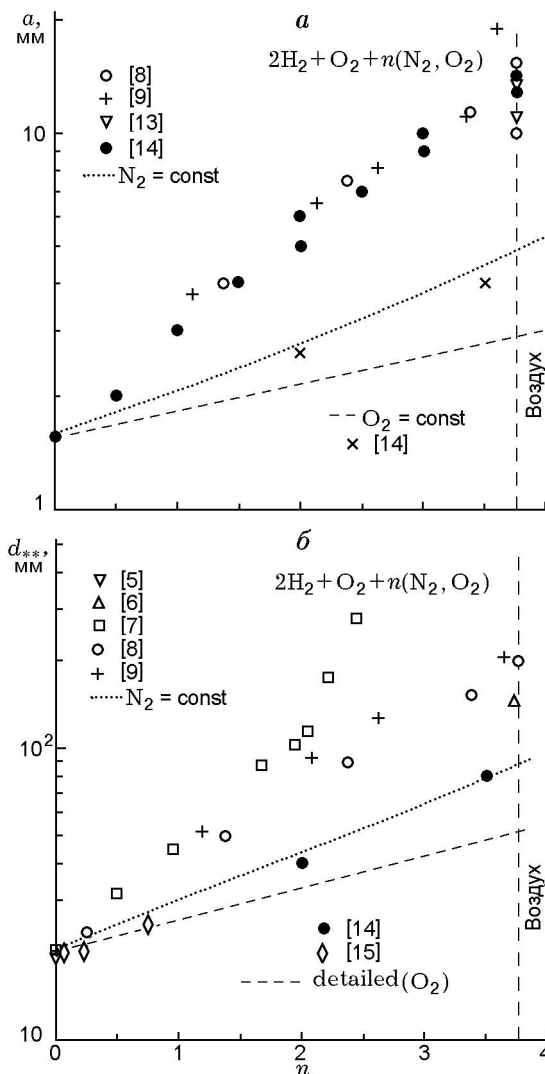


Рис. 3

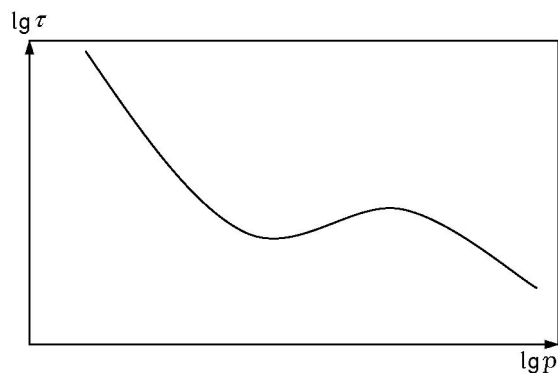


Рис. 4

Экспериментальные данные о размере ячейки и диаметре дифракции детонационной волны превышают расчетные значения во всем диапазоне увеличения  $n$ , и не только для  $N_2$ , но и для  $O_2$ . Различие не исчезает при замене «осредненной» кинетики на детальную. Потому обратная задача — использование экспериментальных данных о размере ячейки для определения кинетических коэффициентов — кажется более предпочтительной по сравнению с традиционной методикой использования времени задержки воспламенения. Более того, только совокупный анализ данных по многим параметрам (размер ячейки + критический диаметр + критическая энергия + ...) может позволить определить корректные кинетические коэффициенты для детонационных условий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Заманский В. М., Борисов А. А.** Механизм и промотирование самовоспламенения перспективных топлив // Итоги науки и техники. Сер. Кинетика. Катализ. — М.: ВИНТИ, 1989.
2. **Бабушок В. И., Дакданча А. Н.** Глобальные кинетические параметры для высокотемпературных газофазных реакций // Физика горения и взрыва. — 1993. — Т. 29, № 4. — С. 48–80.
3. **Васильев А. А.** О влиянии азота на параметры многофронтной детонации // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 1. — С. 79–83.
4. **Vasil'ev A. A. et al.** Correctness of kinetic data for prediction of multifront detonation: effect of nitrogen // CD: Proc. of the 21st ICDERS, Poitiers, France, 2007.
5. **Зельдович Я. Б., Когарко С. М., Симонов Н. Н.** Экспериментальное исследование сферической газовой детонации // Журн. техн. физики. — 1956. — Т. 26, № 8. — С. 1744–1768.
6. **Bull D. C., Elsworth I. E., Hooper G.** Initiation of spherical detonation in hydrocarbon-air mixtures // Acta Astronaut. — 1978. — V. 5. — P. 997–1008.
7. **Matsui H., Lee J. H.** On the measure of the relative detonation hazards of gaseous fuel-oxygen and air mixtures // 17th Symp. (Intern.) on Combustion. — 1978. — P. 1269–1280.
8. **Knystautas R., Lee J. H., Guirao C. M.** The critical tube diameter for detonation failure in hydrocarbon-air mixtures // Combust. Flame. — 1982. — V. 48. — P. 63.
9. **Lui Y. K., Lee J. H., Knystautas R.** Effect of geometry on the transmission of detonation through an orifice // Combust. Flame. — 1984. — V. 56. — P. 215–225.
10. **Tsuboi N., Eto K., Hayashi A. K.** Three-dimensional numerical simulation of  $H_2$ /air detonation in a circular tube: Structure of spinning mode // CD: Proc. of the 20th ICDERS, Montreal, 2005. — N 71.
11. **Konnov A. A., De Ruycck J. A.** A possible new route for NO formation via  $N_2H_3$  // Combust. Sci. Technol. — 2001. — V. 168. — P. 1–46.
12. **Васильев А. А.** Околокритические режимы газовой детонации: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Новосибирск, 1995.
13. **Bull D. C., Elsworth J. E., Shuff P. J., Metcalfe E.** Detonation cell structures in fuel/air mixtures // Combust. Flame. — 1982. — V. 45, N 7. — P. 7.
14. **Vasil'ev A. A.** Cell size as the main geometric parameter of multifront detonation wave // J. of Propulsion and Power. — 2006. — V. 22, N 6. — P. 1245–1260.
15. **Makris A., Oh T. J., Lee J. H. S., Knystautas R.** Critical diameter for the transmission of a detonation wave into a porous medium // 25th Symp. (Intern.) on Combustion: Proc. — 1994. — P. 65–71.
16. **Penyazkov O. G., Sevruck K. L., Tangirala V. E., Dean A. J., Varatharajan B.** Shock-wave initiation of detonations in propane/air mixtures // CD: Proc. of the 20th ICDERS, Montreal, 2005. — N 91.

Поступила в редакцию 18/XI 2008 г.