

6. И. Г. Захарова. ФГВ, 1982, 18, 1.
7. В. М. Кузнецов, А. Ф. Шацкевич, А. Р. Романов. ФГВ, 1979, 15, 2.
8. И. А. Зельманов, О. С. Колков, А. М. Тихомиров и др. ФГВ, 1968, 4, 3.
9. А. Ф. Шацкевич.— В кн.: Взрывное дело, № 76/33. М.: Недра, 1976.
10. В. М. Кузнецов, А. Ф. Шацкевич. ФГВ, 1979, 15, 4.
11. П. И. Валковой, И. А. Остроушко.— В кн.: Взрывное дело, № 68/25. М.: Недра, 1968.
12. А. Н. Дударев, В. В. Оборин и др.— В кн.: Взрывное дело, № 68/25. М.: Недра, 1968.
13. В. М. Кузнецов, А. Ф. Шацкевич. ФГВ, 1977, 13, 5.
14. К. Е. Губкин, В. М. Кузнецов, А. Ф. Шацкевич. ПМТФ, 1978, 6.
15. В. М. Комир, В. М. Кузнецов, А. Ф. Шацкевич. ФТПРПИ, 1979, 6.
16. А. Г. Фридман. Техника безопасности, 1977, 8.
17. В. В. Гуцкин, Ю. В. Демидов, М. И. Литвинов. Техника безопасности, 1977, 8.
18. В. М. Кузнецов, Н. М. Кузнецов, А. Ф. Шацкевич. ФГВ, 1982, 18, 1.
19. К. Юхансон, П. Персон. Детонация взрывчатых веществ. М.: Мир, 1979.
20. С. Н. Johanson, U. Langefors. Proc. of the 36-th Inter. Congr. on Ind., Chem. Brux., 1966.
21. U. Langefors, B. Kihlström, B. Ahrenfeldt. Blasting experiments in Fogdö. Int. Rep. Nitroglycerin. Aktiebolaget. TM. 36, 1952.
22. V. Langefors, B. Kihlström. Int. Rep. Nitroglycerin. Aktiebolaget. DL. 2, 1952.
23. В. М. Кузнецов, А. Ф. Шацкевич. ФГВ, 1978, 14, 2.
24. W. E. Gordon, T. E. Reed, B. A. Lepper. Int. Eng. Chem., 1974, 47, 1955.
25. В. В. Адушкин, А. П. Сухотин. ПМТФ, 1964, 4.
26. В. И. Куликов. Докл. АН СССР, 283, 2, 1983.
27. И. Г. Захарова. Канд. дис. Казань, 1982.

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ¹

Ч. Вестбрук, П. Ургьев
(США, Ливермор)

Введение

Газовая детонация представляет серьезную потенциальную опасность для работы промышленных и энергетических объектов. В течение многих лет она исследовалась теоретически и экспериментально. В последнее время это явление вновь привлекло пристальное внимание ученых во всем мире. Прежде всего следует отметить группы Монреальского университета в Канаде, Института гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО АН СССР в Новосибирске, Уэльского университета в Англии, а также группы во Франции, Бельгии и США. Численные модели детонации построены сравнительно недавно, тем не менее они включают блоки, описывающие и физические, и химические процессы газовой детонации. Блоки газодинамики и некоторых других физических процессов были развиты довольно быстро и широко. Наиболее слабым местом существующих моделей детонации считались блоки химической кинетики горения топлива. Однако интенсивное развитие всеобъемлющих механизмов кинетики реакций окисления многих используемых в практике топлив [1, 2] существенно изменило ситуацию.

Цель настоящей работы — показать, насколько велик прогресс в области изучения химической кинетики детонации и насколько хорошо расчеты на основе кинетики коррелируют с известными экспериментальными данными. Успех такого подхода указывает на определяющую роль кинетики в детонации и свидетельствует о том, что данная методика обеспечивает надежную основу для расчета параметров детонации в условиях, при которых пока еще не получено экспериментальных данных. Так, например, очень мало изучены свойства детонации при давлениях выше 1 атм при начальной температуре, отличающейся от нормальной комнатной, а также детонации смесей, в которых окислителем является воздух,

¹ Перевод Т. П. Савельевой, научное редактирование В. Ю. Ульяницкого.

а не кислород. С точки зрения снижения опасности использования взрывчатых смесей и поиска способов предотвращения несчастных случаев именно такие условия могут представлять значительный интерес для промышленности.

При сравнении наших результатов с экспериментальными данными обратим особое внимание на такие критические параметры, как детонационные пределы, критическая энергия прямого инициирования, критический диаметр при переходе детонации из ограниченной трубы в неограниченный объем и способность смесей к детонации при наличии химических примесей (ингибиторов).

Химическая кинетика

Механизм реакции, используемый для окисления H_2 и углеводородов CH_4 , CH_3OH , C_2H_6 , C_2H_4 и C_2H_2 , разрабатывался и подтверждался в серии [3—6]. Элементарные реакции и выражения для их скоростей приведены в таблице. Скорости обратных реакций определялись на основе скоростей прямых реакций и соответствующих термодинамических данных [7]. Показано, что предлагаемый механизм описывает окисление метана [3, 4], метанола [5] и этилена [6] в широком диапазоне экспериментальных условий. Он также использовался для описания окисления этана [4, 8] и ацетилен [9] в ударной трубе. Поскольку параметры в детонационных волнах подобны параметрам в ударных трубах, можно ожидать, что данный механизм будет давать достаточно надежные результаты и для окисления этанола и ацетилен в детонационных волнах. Механизм окисления H_2 достаточно хорошо апробирован, причем почти все скорости элементарных реакций хорошо известны.

Ранее при вычислении периода индукции для смеси топливо — окислитель в моделях детонации использовались обобщенные выражения для скоростей реакций, но они часто оказывались неудовлетворительными, даже если основывались на экспериментальных данных по воспламенению в ударных трубах. Большинство экспериментов в ударных трубах выполнялось при сильном разбавлении смеси аргоном, гелием или азотом, при этом концентрация топлива и кислорода оказывалась слишком низкой. Однако в обобщенных соотношениях для периода индукции общий порядок реакции и энергии активации часто меняются с изменением количества разбавителя. Параметры обобщенной скорости реакции могут также зависеть от давления и температуры, т. е. может возникнуть серьезная погрешность при расчете периода индукции для неразбавленных смесей топливо — окислитель с помощью обобщенных выражений. Поэтому наиболее существенной частью предлагаемой модели детонации является детальный кинетический механизм.

Кинетический механизм исследования ингибирования развивался постепенно. Вначале рассматривалось влияние HBr [10] и других галогеноводородов (HCl и HI), а затем добавлены реакции с метил-, винил- и этилгалоидами [11]. Механизм ингибирования и соответствующие скорости реакции приведены в [11].

Модель детонации

В работе использована модель Зельдовича — Неймана — Деринга (ЗНД), в которой детонационная волна состоит из ударного фронта, расширяющегося со скоростью Чепмена — Жуге, и сопровождающей его зоны реакции. Смесь топлива и окислителя сжимается и нагревается ударной волной, а затем вступает в реакцию. В большинстве смесей окисление происходит со значительными периодами индукции, в течение которых температура и давление практически не меняются, а затем следует быстрое выделение химической энергии и повышение температуры. Для каждой смеси сначала необходимо определить параметры Чепмена — Жуге и по скорости детонации $D_{ч.-ж.}$ рассчитать параметры удар-

Механизм окисления топлива

Реакция	Скорость реакций					
	прямая			обратная		
	lgA	n	E _a	lgA	n	E _a
1	2	3	4	5	6	7
1. H + O ₂ → O + OH	14,27	0	16,79	13,17	0	0,68
2. H ₂ + O → H + OH	10,26	1	8,90	9,92	1	6,95
3. H ₂ O + O → OH + OH	13,53	0	18,35	12,50	0	1,10
4. H ₂ O + H → H ₂ + OH	13,98	0	20,30	13,34	0	5,15
5. H ₂ O ₂ + OH → H ₂ O + HO ₂	13,00	0	1,80	13,45	0	32,79
6. H ₂ O + M → H + OH + M	16,34	0	105,00	23,15	-2	0
7. H + O ₂ + M → HO ₂ + M	15,22	0	-1,00	15,36	0	45,90
8. HO ₂ + O → OH + O ₂	13,70	0	1,00	13,81	0	56,61
9. HO ₂ + H → OH + OH	14,40	0	1,90	13,08	0	40,10
10. HO ₂ + H → H ₂ + O ₂	13,40	0	0,70	13,74	0	57,80
11. HO ₂ + OH → H ₂ O + O ₂	13,70	0	1,00	14,80	0	73,86
12. H ₂ O ₂ + O ₂ → HO ₂ + HO ₂	13,60	0	42,64	13,00	0	1,00
13. H ₂ O ₂ + M → OH + OH + M	17,08	0	45,50	14,96	0	-5,07
14. H ₂ O ₂ + H → HO ₂ + H ₂	12,23	0	3,75	11,86	0	18,70
15. O + H + M → OH + M	16,00	0	0	19,90	-1	103,72
16. O ₃ + M → O + O + M	15,71	0	115,00	15,67	-0,28	0
17. H ₂ + M → H + H + M	14,34	0	96,00	15,48	0	0
18. CO + OH → CO ₂ + H	7,11	1,3	-0,77	9,15	1,3	21,58
19. CO + HO ₂ → CO ₂ + OH	14,18	0	23,65	15,23	0	85,50
20. CO + O + M → CO ₂ + M	15,77	0	4,10	21,74	-1	131,78
21. CO ₂ + O → CO + O ₂	12,44	0	43,83	11,50	0	37,60
22. HCO + OH → CO + H ₂ O	14,00	0	0	15,45	0	105,15
23. HCO + M → H + CO + M	14,16	0	19,00	11,70	1	1,55
24. HCO + H → CO + H ₂	14,30	0	0	15,12	0	90,00
25. HCO + O → CO + OH	14,00	0	0	14,46	0	87,90
26. HCO + HO ₂ → CH ₂ O + O ₂	14,00	0	3,00	15,56	0	46,04
27. HCO + O ₂ → CO + HO ₂	12,60	0	7,00	12,95	0	39,29
28. CH ₂ O + M → HCO + H + M	16,52	0	81,00	11,15	1	-11,77
29. CH ₂ O + OH → HCO + H ₂ O	12,88	0	0,17	12,41	0	29,99
30. CH ₂ O + H → HCO + H ₂	14,52	0	10,50	13,42	0	25,17
31. CH ₂ O + O → HCO + OH	13,70	0	4,60	12,24	0	17,17
32. CH ₂ O + HO ₂ → HCO + H ₂ O ₂	12,00	0	8,00	11,04	0	6,59
33. CH ₄ + M → CH ₃ + H + M	17,15	0	88,40	11,45	1	-19,52
34. CH ₄ + H → CH ₃ + H ₂	14,10	0	11,90	12,68	0	11,43
35. CH ₄ + OH → CH ₃ + H ₂ O	3,54	3,08	2,00	2,76	3,08	16,68
36. CH ₄ + O → CH ₃ + OH	13,20	0	9,20	11,43	0	6,64
37. CH ₄ + HO ₂ → CH ₃ + H ₂ O ₂	13,30	0	18,00	12,02	0	1,45
38. CH ₃ + HO ₂ → CH ₃ O + OH	13,51	0	0	10,00	0	0
39. CH ₃ + OH → CH ₂ O + H ₂	12,60	0	0	14,08	0	71,73
40. CH ₃ + O → CH ₂ O + H	14,11	0	2,00	15,23	0	71,63
41. CH ₃ + O ₂ → CH ₃ O + O	13,68	0	29,00	14,48	0	0,73
42. CH ₂ O + CH ₃ → CH ₄ + HCO	10,00	0,5	6	10,32	0,5	21,14
43. CH ₃ + HCO → CH ₄ + CO	11,48	0,5	0	13,71	0,5	90,47
44. CH ₃ + HO ₂ → CH ₄ + O ₂	12,00	0	0,40	13,88	0	58,59
45. CH ₃ O + M → CH ₂ O + H + M	13,70	0	21,00	9,00	1	-2,56
46. CH ₃ O + O ₂ → CH ₂ O + HO ₂	12,00	0	6,00	11,11	0	32,17
47. C ₂ H ₆ → CH ₃ + CH ₃	19,35	-1	88,31	12,95	0	0
48. C ₂ H ₆ + CH ₃ → C ₂ H ₅ + CH ₄	-0,26	4	8,28	10,48	0	12,50
49. C ₂ H ₆ + H → C ₂ H ₅ + H ₂	2,73	3,5	5,20	2,99	3,5	27,32
50. C ₂ H ₆ + OH → C ₂ H ₅ + H ₂ O	13,05	0	2,45	13,30	0	24,57
51. C ₂ H ₆ + O → C ₂ H ₅ + OH	13,40	0	6,36	12,66	0	11,23

Окончание табл.

1	2	3	4	5	6	7
52. $C_2H_5 + M \rightarrow C_2H_4 + H + M$	15,30	0	30,00	10,62	0	-11,03
53. $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$	12,00	0	5,00	11,12	0	13,70
54. $C_2H_4 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5 + C_2H_3$	14,70	0	64,70	14,17	0	-2,61
55. $C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_2 + H_2$	16,97	0	77,20	12,66	1	36,52
56. $C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_3 + H + M$	18,80	0	108,72	17,30	0	0
57. $C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + HCO$	12,52	0	1,13	11,20	0	31,18
58. $C_2H_4 + O \rightarrow CH_2O + CH_2$	13,40	0	5,00	12,48	0	15,68
59. $C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	7,18	2	6,00	6,24	2	5,11
60. $C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	12,68	0	1,23	12,08	0	14,00
61. $C_2H_4 + OH \rightarrow CH_3 + CH_2O$	12,30	0	0,96	11,78	0	16,48
62. $C_2H_3 + M \rightarrow C_2H_2 + H + M$	14,90	0	31,50	11,09	1	-10,36
63. $C_2H_3 + O_2 \rightarrow C_2H_2 + HO_2$	12,00	0	10,00	12,00	0	17,87
64. $C_2H_2 + M \rightarrow C_2H + H + M$	14,00	0	114,00	9,04	1	0,77
65. $C_2H_2 + O_2 \rightarrow HCO + HCO$	12,60	0	28,00	11,00	0	63,65
66. $C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$	14,30	0	19,00	13,62	0	13,21
67. $C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	12,78	0	7,00	12,73	0	16,36
68. $C_2H_2 + OH \rightarrow CH_3 + CO$	12,08	0	0,50	12,41	0	58,00
69. $C_2H_2 + O \rightarrow C_2H + OH$	15,51	-0,6	17,00	14,47	-0,6	0,91
70. $C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	13,83	0	4,00	13,10	0	54,67
71. $C_2H + O_2 \rightarrow HCO + CO$	13,00	0	7,00	12,93	0	138,40
72. $C_2H + O \rightarrow CO + CH$	13,70	0	0	13,50	0	59,43
73. $CH_2 + O_2 \rightarrow HCO + OH$	14,00	0	3,70	13,61	0	76,58
74. $CH_2 + O \rightarrow CH + OH$	11,28	0,68	25,00	10,77	0,68	25,93
75. $CH_2 + H \rightarrow CH + H_2$	11,43	0,67	25,70	11,28	0,67	28,72
76. $CH_2 + OH \rightarrow CH + H_2O$	11,43	0,67	25,70	11,91	0,67	43,88
77. $CH + O_2 \rightarrow CO + OH$	11,13	0,67	25,70	11,71	0,67	185,60
78. $CH + O_2 + HCO + O$	13,00	0	0	13,13	0	71,95
79. $CH_3OH + M \rightarrow CH_3 + OH + M$	18,48	0	80,00	13,16	1	-10,98
80. $CH_3OH + OH \rightarrow CH_2OH + H_2O$	12,60	0	2,00	7,27	1,66	25,31
81. $CH_3OH + O \rightarrow CH_2OH + OH$	12,23	0	2,29	5,90	1,66	8,35
82. $CH_3OH + H \rightarrow CH_2OH + H_2$	13,48	0	7,00	7,51	1,66	15,16
83. $CH_3OH + H \rightarrow CH_3 + H_2O$	12,72	0	5,34	12,32	0	36,95
84. $CH_3OH + CH_3 \rightarrow CH_2OH + CH_4$	11,26	0	9,80	6,70	1,66	18,43
85. $CH_3OH + NO_2 \rightarrow CH_2OH + H_2O_2$	12,80	0	19,36	7,00	1,66	11,44
86. $CH_2OH + M \rightarrow CH_2O + H + M$	13,40	0	29,00	16,69	-0,66	7,58
87. $CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	12,00	0	6,00	17,94	-1,66	28,32
88. $C_2H_3 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6 + H$	12,00	0	7,30	13,00	0	4,70
89. $C_2H_2 + C_2H_2 \rightarrow C_4H_3 + H$	13,00	0	45,00	13,18	0	0
90. $C_4H_3 + M \rightarrow C_4H_2 + H + M$	16,00	0	60,00	11,92	1	2,54
91. $C_2H_2 + C_2H \rightarrow C_4H_2 + H$	13,60	0	0	14,65	0	0,55
92. $C_4H_2 + M \rightarrow C_4H + H + M$	17,54	0	80,00	12,30	1,0	-16,40
93. $C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	13,30	0	2,50	13,12	0	68,08

Примечание. Скорость реакции $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$, где величины имеют размерность см³, моль, с, ккал.

ного фронта (пика Неймана): температуру T_1 , давление p_1 , массовую скорость непрореагировавшего газа u_1 , а затем использовать их в качестве начальных условий для модели химической кинетики.

В действительности структура детонационной волны неоднородна и представляет собой многомерный конгломерат отдельных ячеек. Поскольку скорость ударной волны меняется в пределах детонационной ячейки от $1,6D_{ч.-ж.}$ до $0,6 D_{ч.-ж.}$, то параметры идеальной детонации Чепмена — Жуге и рассчитанные на их основе периоды индукции есть осредненные величины.

Предполагалось, что в течение периода индукции τ реагирующая смесь сохраняет постоянный объем, а сам период находился по характеру изменения температуры. В большинстве смесей постоянство температуры сменялось резким ее возрастанием более чем на 1000 К, и τ определялся как время достижения максимального градиента температуры. В большинстве случаев рассчитанный таким образом период совпадает со временем, за которое достигается примерно половина прироста температуры. Строго говоря, он не является настоящим периодом индукции, часто определяемым как время начала изменения температуры или давления (1—5%), но его можно рассматривать в качестве характерного масштаба времени, соответствующего значительному выделению энергии.

Кроме периода индукции τ , целесообразно определить длину зоны индукции $\Delta = \tau(D_{\text{ч.-ж.}} - u_1)$ — характерный масштаб длины для непрореагировавшей смеси.

В результате таких упрощений рассчитываемые τ и Δ задают характерные масштабы времени и длины, а не описывают точное поведение частицы газа при прохождении детонационного фронта. Эволюция реагирующего по окончании периода индукции газа определяется газодинамикой последующего расширения продуктов реакции. Давление и плотность продуктов понижаются, устанавливается химическое равновесие, приводя в итоге к состоянию Чепмена — Жуге. В настоящей модели не рассматривается фаза релаксации, а исследуется лишь индукционная стадия реакции в пике Неймана.

В изложенной модели детонации опущены некоторые потенциально важные эффекты, возникающие в результате кинетико-газодинамических взаимодействий. Не учитываются изменения плотности, температуры и массовой скорости в непрореагировавшей смеси за фронтом ударной волны, а также многократные отражения ударных волн, разгрузка, взаимодействие со стенками, ячеистая структура и сопутствующие ей эффекты. В действительно исчерпывающей модели детонации должны быть учтены все эти взаимодействия и, по крайней мере, два, а возможно, и три пространственных измерения. Однако такой анализ выходит за рамки нашего рассмотрения. В случаях, когда такие взаимодействия существуют, изложенный подход неприменим.

Нами проведена серия расчетов параметров детонации Чепмена — Жуге и периода индукции в широком диапазоне изменения физико-химических параметров смеси. Относительная концентрация в топливно-воздушных и топливно-кислородных смесях изменялась от чистого окислителя до чистого топлива. Степень разбавления N_2 изменялась от $\beta = 0$ ($\beta = N_2/O_2$, $\beta = 0$ соответствует топливно-кислородной смеси) до $\beta = 3,76$ (соответствует топливно-воздушной смеси). В стехиометрических топливно-кислородных и топливно-воздушных смесях начальное давление p_0 варьировалось от 0,01 до 10 атм и начальная температура $T_0 = 200 \div 5000$ К. И, наконец, исследовалось влияние небольшого количества галогенных примесей на параметры топливно-воздушных смесей при нормальном начальном давлении и температуре.

Результаты

На рис. 1 приведены результаты расчетов длины зоны индукции Δ , иллюстрирующие влияние изменения относительной концентрации Φ . Начальное давление везде считается атмосферным, а $T_0 = 300$ К. Результаты для углеводородов и водорода значительно отличаются. Для каждого углеводорода значение Δ для топливно-кислородной смеси примерно в 100 раз меньше величины Δ для топливно-воздушной смеси. Минимальное значение Δ лежит в области более богатых смесей. Длина зоны индукции для состава H_2-O_2 примерно в 10 раз меньше, чем для водородно-воздушной [12], и минимальное значение Δ лежит в области бедных смесей. Проведены также расчеты длин зоны индукции при широком изменении других начальных параметров. В дальнейшем будет показано,

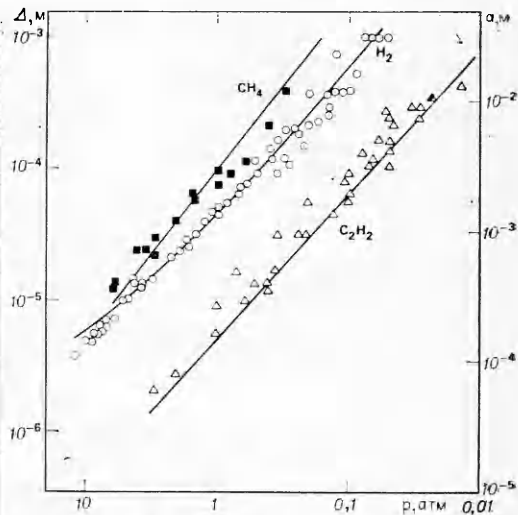
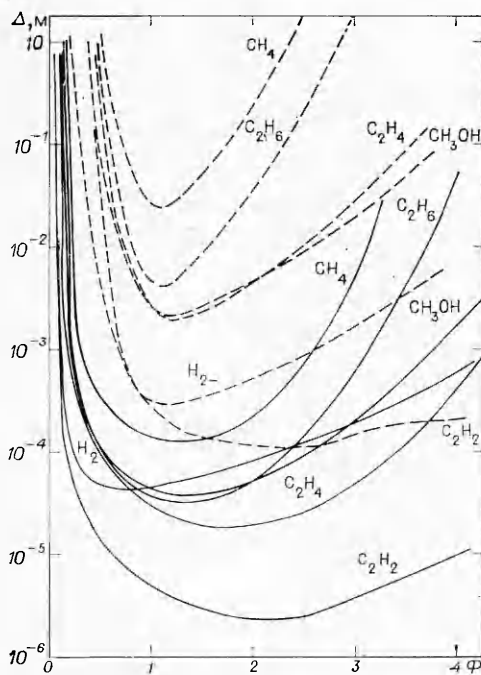


Рис. 2. Зависимость расчетной длины зоны индукции и ширины ячейки от начального давления в стехиометрических смесях топлива с кислородом.

Рис. 1. Расчетная длина зоны индукции для смесей топлива с окислителем. — — — смесь с воздухом; — — — смесь с кислородом.

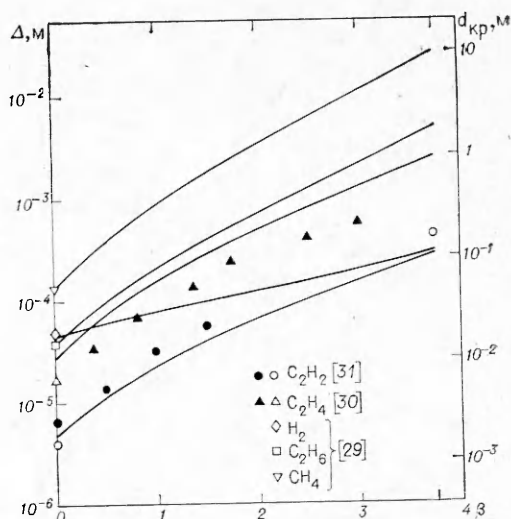
как длина зоны индукции связана с другими параметрами детонации. **Пределы детонации.** Обнаружено, что длина зоны индукции Δ пропорциональна ширине детонационной ячейки a , и это является наиболее важным результатом настоящей работы.

Вычисленное на основе экспериментальных данных [13—15] отношение a/Δ для стехиометрических топливно-воздушных и топливно-кислородных смесей при нормальных начальных условиях равно приблизительно 20 и 35 соответственно. Аналогичные соотношения между расчетной длиной зоны индукции и экспериментальными данными по размерам ячеек получены и при начальных давлениях, отличающихся от атмосферного [16, 17]. На рис. 2 показано сопоставление с данными [16] (светлые точки) для составов CH_4-O_2 , $\text{C}_2\text{H}_2-\text{O}_2$ и H_2-O_2 . Здесь начальное давление изменяется от 0,01 до 10 атм, и в соответствии с пропорциональностью a/Δ , полученной ранее для атмосферного давления, хорошее согласие с результатами расчетов получается, когда $a/\Delta = 29$. Из рис. 2 видно, что результаты расчетов воспроизводят даже слабую кривизну экспериментальной зависимости для H_2-O_2 .

Пропорциональность a/Δ может быть использована для предсказания бедного и богатого концентрационных пределов детонации в трубах, если предположить, что пределом многофронтной детонации является одноголовый спин, что соответствует $a \approx 2d$ (d — диаметр трубы). Такой анализ с использованием экспериментальных данных из различных источников [20—25] приведен в [12, 18, 19]. С помощью рассчитанных длин зоны индукции экспериментальные данные по предельным диаметрам труб могут быть использованы для расчета предельных составов. С другой стороны, предельные составы могут быть использованы для расчета необходимого диаметра трубы. Получено хорошее соответствие расчетов по модели с экспериментальными результатами.

Интересна с этой точки зрения также работа [17], где исследована предельная глубина прямоугольного капала, при которой детонация в канале срывается. Ее значение оказалось связанным с размером ячейки и начальным давлением. Сравнение рассчитанной нами длины зоны индукции с критической глубиной дает соотношение $\delta_* = 5,4\Delta$, где δ_* — критическая глубина, определенная в [17].

Рис. 3. Зависимость $\Delta(d_{кр})$ от степени разбавления азотом стехиометрических смесей топлива с окислителем.



Критический диаметр выхода.

В работах [26—28] обнаружено, что для возбуждения сферической детонации в результате выхода плоской детонационной волны из трубы круглого сечения в неограниченный объем диаметр трубы должен быть настолько велик, чтобы на него приходилось по крайней мере 13 поперечных волн. Поскольку Δ пропорциональна a , то она должна быть пропорциональна такому критическому диаметру $d_{кр}$. На рис. 3

сопоставлены эти величины с экспериментальными данными [29]. В экспериментах стехиометрические топливно-кислородные смеси постепенно разбавлялись азотом до тех пор, пока отношение $[N_2]/[O_2] = \beta$ не достигало 3,76 (соответствует обычному воздуху). Наилучшее соответствие расчета с экспериментом достигается при $d_{кр} = 380\Delta$. Используя зависимость размера ячейки $a = 29\Delta$ (см. рис. 2), получим выражение

$$d_{кр} = 13,1a,$$

которое согласуется с экспериментом. Важно отметить, что на рис. 3 зависимость от разбавления азотом для смеси H_2-O_2 и углеводородных смесей сильно отличается. Так, состав H_2-O_2 практически подобен $C_2H_6-O_2$, в то время как смесь H_2 — воздух очень похожа на C_2H_2 — воздух.

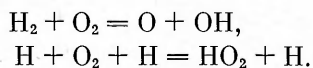
Благодаря хорошему общему соответствию предсказанных расчетом $d_{кр}$ с экспериментальными данными, показанному на рис. 3 для всех рассмотренных топлив, модель может быть использована для расчета $d_{кр}$ в тех составах, которые не исследовались экспериментально. Например, настоящий метод предсказывает критический диаметр трубы для стехиометрической смеси CH_4 — воздух 10 м.

Критический диаметр трубы также измерен для стехиометрических смесей топливо — окислитель при давлениях, отличающихся от атмосферного [29, 32—34]. На рис. 4 показано сравнение экспериментальных значений $d_{кр}$ и расчетных Δ при различных начальных давлениях [35]. Снова отмечается хорошее соответствие при $d_{кр} = 380\Delta$.

Следует отметить и некоторые другие моменты. Во-первых, для всех углеводородно-кислородных топлив экспериментальные результаты [29] описываются формулой

$$p_0 = k_1 \Delta^{-\alpha}. \quad (1)$$

С другой стороны, расчетная зависимость для смеси H_2-O_2 , представленная на рис. 4 в логарифмических координатах, имеет определенную кривизну, хотя в исследованном диапазоне давлений зависимость явно линейная и в эксперименте, и по кинетической модели. Все расчетные зависимости для топливно-воздушных смесей на рис. 4 имеют кривизну. Особый интерес представляет расчетная кривая для водородно-воздушной смеси, которая многозначна для некоторых значений $d_{кр}$ и Δ . Подобно кривой детонационных пределов для смеси H_2-O_2 [23], это поведение является следствием изменения определяющей реакции цепи при изменении давления, которое происходит при окислении H_2 , прежде всего из-за конкуренции реакций



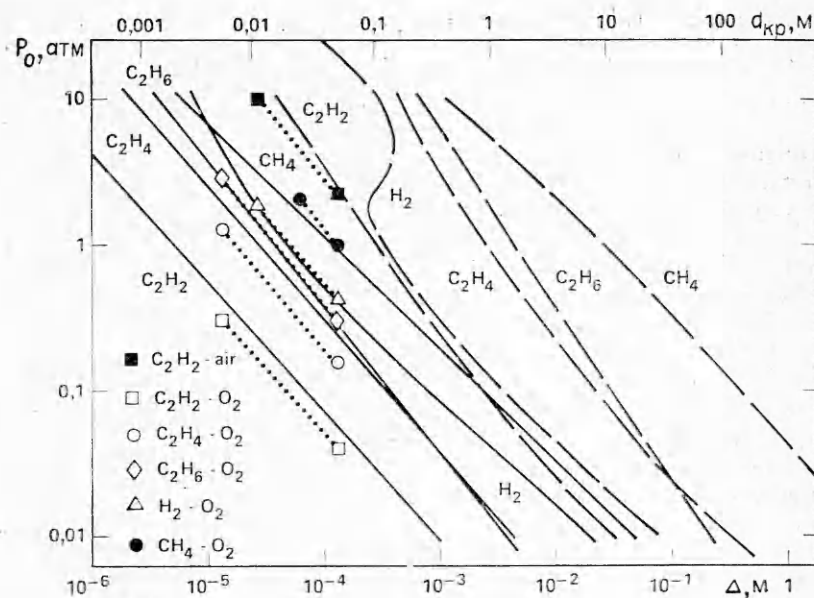


Рис. 4. Зависимость расчетной длины зоны индукции и измеренного критического диаметра от начального давления.
 ————— результаты расчетов для смесей топлива с кислородом; — — — — для смесей топлива с воздухом; — эксперимент [29].

Экспериментальные данные, которые можно было бы сравнить с предсказываемым поведением водородно-воздушной смеси при различных давлениях, отсутствуют; было бы интересно узнать, будут ли обнаружены одинаковые значения $d_{кр}$ при нескольких различных давлениях, как предсказывает кинетическая модель. Наличие кривизны и многозначности в зависимостях на рис. 4 для некоторых смесей не позволяет использовать уравнение (1) для экстраполяции результатов на давления, лежащие за пределами диапазона, реально исследованного в эксперименте.

Описываемая модель была также использована для расчета зависимости длины зоны индукции от начальной температуры газа T_0 . Обнаружено, что при постоянном p_0 Δ и $d_{кр}$ медленно увеличиваются с ростом T_0 . При этом более существенна зависимость начальной плотности от T_0 , чем незначительное увеличение скорости элементарных реакций. На основании этих результатов приходим к выводу, что детонационная способность холодных газовых смесей, которые могут образовываться при проливании сжиженного природного газа (LNG) или других топлив, хранящихся в криогенном состоянии, будет несколько выше, чем у тех же смесей при нормальных температурах среды.

Критическая энергия прямого иницирования. Кинетическая модель использована также для расчета величины энергии, необходимой для иницирования неограниченной детонации, на основе соотношения Зельдовича и др. [31]

$$E_{кр} \propto \Delta^j, \quad (2)$$

где $j = 1, 2$ или 3 для плоской, цилиндрической или сферической конфигурации соответственно. Сравнение рассчитанного значения Δ^j с критической массой инициатора из конденсированного ВВ показывает хорошее соответствие [12, 18, 19, 34]. Например, на рис. 5 изображена зависимость критической массы инициатора из тетрила ($m_{кр}$), требующейся для возбуждения сферической детонации в смесях C_2H_6 — воздух, от величины отношения концентраций компонентов Φ . Здесь же приведена расчетная кривая Δ^3 для тех же смесей [18]. И форма кривой, и величина Φ , соответствующая минимальному значению E_0 (максимум детонационной способности), воспроизводятся кинетической моделью. Подобное соответ-

стве обнаружено и для других топливно-воздушных смесей, данные для которых известны.

В случае инициирования сферической детонации с помощью прямой трубы авторы работ [29, 44, 45] связали критическую энергию инициирования с работой, требующейся для создания достаточно сильного источника в неограниченном газе, и получили соотношение

$$E_{кр} = k_0 \frac{p u}{D} d_{кр}^3, \quad (3)$$

где p — давление; u — скорость частиц; D — скорость ударной волны для состояния Чепмена — Жуге. Преобразуя его с помощью соотношения между $d_{кр}$ и Δ , получим

$$E_{кр} = k_0 p u / D \cdot (380)^3 \Delta^3. \quad (4)$$

На рис. 6 показано сравнение значений E_0 , рассчитанных на основе кинетической модели с $k_0 = 0,1964$, с величинами, полученными в эксперименте для топливно-кислородных смесей [29].

Рис. 7 иллюстрирует соответствие расчетной зависимости критической энергии от начального давления, полученной с помощью кинетической модели, и зависимости [46]. Однако результаты обоих расчетов не согласуются с данными эксперимента [47], полученными при использовании лазерного инициирования. Несоответствие вызвано, по-видимому, тем, что лазерное инициирование создает цилиндрический, а не точечный источник.

Наиболее важный результат проведенных сопоставлений состоит в том, что расчетные кривые хорошо согласуются с экспериментальными для всех изученных топлив. Отношения экспериментальных значений $E_{кр}$ к теоретическим одинаковы. Это означает, что аналогичные расчеты можно проводить и для топлив, для которых экспериментальные данные отсутствуют, по известной кинетической механизм.

Ингибирование детонации. Химические добавки могут оказывать сильное влияние на экспериментально определяемые задержки воспламенения. Небольшое количество NO_2 , N_2O , H_2 или высших алканов может значительно уменьшить период индукции в смесях $\text{CH}_4\text{—O}_2$ и $\text{CH}_4\text{—воздух}$. С другой стороны, в [54, 55] показано, что галогеновые примеси

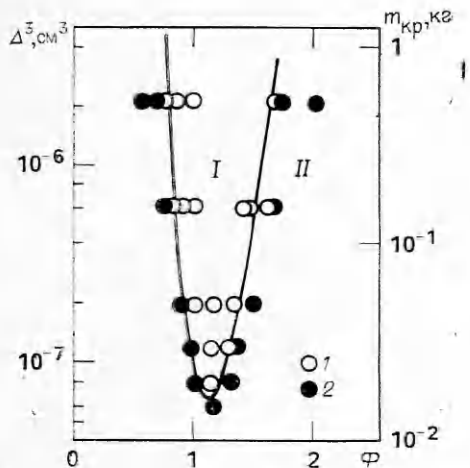
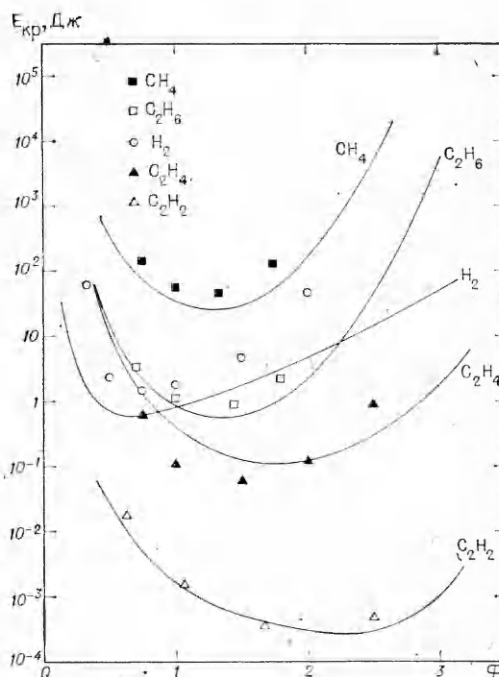


Рис. 5. Расчетная зависимость Δ^3 для смеси этана с воздухом. I — детонация; II — нет детонации. Эксперимент [40]: 1 — детонация; 2 — нет детонации.

Рис. 6. Критическая энергия инициирования неограниченной сферической детонации.



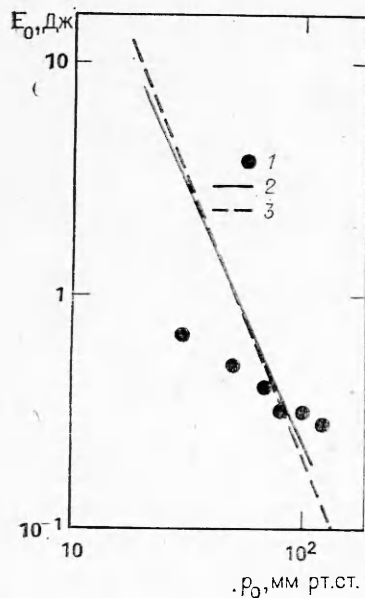


Рис. 7. Рассчитанная зависимость критической энергии иницирования неограниченной сферической детонации от начального давления. Данные из работы [47] (1), [46] (2) и авторов (3).

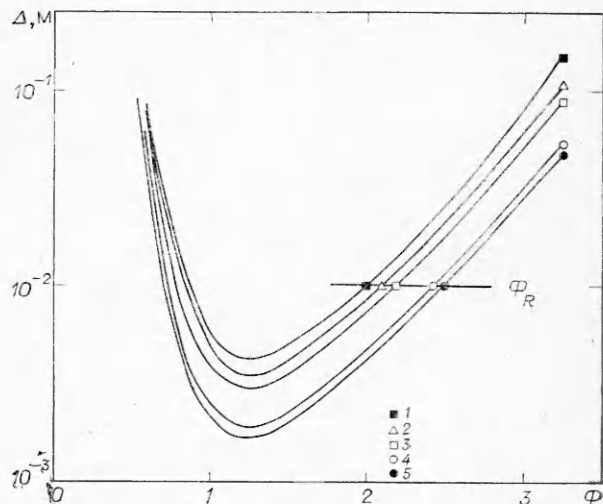
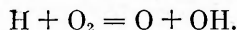


Рис. 8. Расчетные длины зоны индукции для смесей этилена с воздухом, демонстрирующие влияние добавок выбранных ингибиторов. 1 — 1% HI; 2 — 1% CF₃Br; 3 — 1% C₂H₅Br; 4 — 1% HCl; 5 — без ингибитора.

способны увеличивать время индукции в топливно-кислородных смесях. Поскольку период индукции является критическим фактором в определении детонационной способности топливно-воздушных смесей, то галогенные компоненты и другие примеси могут играть важную роль в уменьшении детонационной опасности используемых в практике топлив.

С помощью настоящей модели исследовано кинетическое поведение углеводородно-воздушных смесей при изменении величины добавки галогенных примесей [11]. В качестве ингибиторов использовались HCl, HBr и HI, а также метил, винил и этилхлориды, бромиды и иодиды. Использовались также и обычный пламягаситель CF₃Br. В качестве примера результатов этих исследований на рис. 8 приведены расчетные значения Δ для смеси C₂H₄ — воздух. Рисунок показывает, что все добавки увеличивают длину зоны индукции по сравнению с Δ для чистой смеси. Это увеличение наименьшее, когда добавляются атомы Cl, независимо от того, какое вещество используется как добавка, поэтому на рис. 8 приведены результаты расчета с 1% HCl. Иодиды оказались наиболее эффективными ингибиторами, эффективность бромидов почти такая же, как и иодидов. CF₃Br оказался несколько более сильным ингибитором, чем C₂H₅Br, поскольку атомы F дополнительно отбирают атомы H из реагирующей смеси, продуцируя относительно инертный компонент HF. Все ингибиторы действуют как катализаторы рекомбинации атомов H, сокращая запас радикалов и уменьшая скорость ветвления цепей посредством реакции



Богатый предел детонации в трубе 70 мм, установленный в [22], $\Phi_R = 2,5$. Для такой смеси $\Delta = 1,04 \cdot 10^{-2}$ м. Такое же значение Δ будет соответствовать богатому пределу в этой трубе и для других смесей. По мере добавления ингибиторов в реагирующую топливно-воздушную смесь значение отношения концентраций $\Delta = 1,04 \cdot 10^{-2}$ м уменьшается. Добавка 1% HI смещает богатый предел до $\Phi_R \approx 2,0$, демонстрируя существенное сужение пределов детонации.

Так как кривые на рис. 8 для бедных смесей имеют большую крутизну, можно сделать вывод, что снижение детонационных пределов происходит в основном за счет богатого, а не бедного предела. Рост длины зоны индукции при использовании ингибиторов приводит также к увеличению критической энергии инициирования детонации, как можно видеть из уравнения (4).

Заключение

Детонация — чрезвычайно сложное явление, включающее в себя множество конкурирующих физических и химических процессов. Полные теоретические модели инициирования, устойчивости и структуры детонационных волн потребуют точного описания химической кинетики индукционной стадии реакции. Данная работа призвана показать, что теперь существуют кинетические механизмы, которые позволяют рассчитать период индукции для различных топлив, используемых на практике.

Обнаружено, что рассчитанные периоды индукции и длины зон индукции хорошо коррелируют с наблюдаемыми экспериментально явлениями детонации независимо от типа топлива и окислителя, разбавления азотом, начального давления, начальной температуры и отношения концентраций. Такое общее соответствие обуславливает центральную роль химической кинетики в детонационном процессе, определяющей характерные масштабы длины и времени. Изложенный упрощенный метод позволяет получить большое количество полезной информации. В дальнейшем появятся полные многомерные единые газодинамическо-кинетические модели.

Настоящая работа проводилась при поддержке Отделения энергии Ливерморской Национальной лабораторией им. Лоуренса США по контракту № W-7405-ENG-48.

Поступила в редакцию 18/II 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. C. K. Westbrook, F. L. Dryer. 18-th Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute, 1981.
2. W. C. Gardiner, D. B. Olsen. Ann. Rev. Phys. Chem., 1980, 31, 377.
3. C. K. Westbrook, J. Creighton, F. L. Dryer. J. Phys. Chem., 1977, 81, 2542.
4. C. K. Westbrook. Comb. Sci. Tech., 1979, 20, 5.
5. C. K. Westbrook, F. L. Dryer. Comb. Sci. Tech., 1979, 20, 125.
6. C. K. Westbrook, F. L. Dryer, K. P. Schug. 19-th Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute, 1982.
7. Janaf Thermochemical Tables, U. S. National Bureau of Standards NSRDS — NBS 37 and Supplements. D. R. Stull and H. Prophet, eds., 1971.
8. C. K. Westbrook, L. C. Haselman. Progress in Astronautics and Aeronautics, 1981, 75, 193.
9. C. J. Jachimowski. Comb. Flame, 1977, 29, 55.
10. C. K. Westbrook. Comb. Sci. and Tech., 1980, 23, 191.
11. C. K. Westbrook. 19-th Symp. (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute, 1982.
12. C. K. Westbrook. Comb. Sci. and Tech., 1982, 29, 65.
13. D. C. Bull, J. E. Elsworth, P. J. Schuff a. o. Comb. Flame, 1982, 45, 7.
14. R. A. Strehlow, D. C. Engel. AIAA J., 1969, 7, 3, 492.
15. R. A. Strehlow and P. M. Rubins. AIAA J., 1969, 7, 7, 1335.
16. В. И. Манжелей, В. В. Митрофанов, В. А. Субботин. ФГВ, 1974, 10, 1.
17. А. А. Васильев. ФГВ, 1982, 18, 2.
18. C. K. Westbrook. Comb. Flame, 1982, 46, 191.
19. C. K. Westbrook. Proceedings of the International Specialist Meeting on Fuel — Air — Explosion. Montreal, Canada, 1982.
20. D. Pawell, M. Vasatko, H. Gg. Wagner. AFOSR 69-1095TR AD-692900, 1967.
21. С. М. Когарко. ЖТФ, 1958, 28, 3.
22. А. А. Борисов, С. А. Лобань. ФГВ, 1977, 13, 5.
23. B. Lewis, G. von Elbe. Combustion, Flames and Explosions of Gases. N. Y.: Academic Press, 1961.
24. A. G. Faraday. Ph. D. Thesis, University of London, 1971.
25. H. J. Michels, G. Munday, A. R. Ubbelohde. Proc. Roy. Soc., London A, 1970, 319, 461.

