УДК 534.222.2

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА ПРИ НЕДОСТАТКЕ КИСЛОРОДА

## Е.С. Прохоров

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

На основе унифицированного подхода к расчету равновесных состояний продуктов сгорания углеводородов при недостатке кислорода построено численно автомодельное решение, позволяющее моделировать структуру детонационной волны в переобогащенной топливом ацетиленокислородной смеси. Проанализировано влияние на эту структуру наличия конденсированных углеродных частиц в продуктах детонации.

Ключевые слова: газовая детонация, газодинамические параметры, продукты сгорания, химическое равновесие, конденсация углерода.

DOI 10.15372/FGV2022.9228

#### ВВЕДЕНИЕ

Задача получения технического углерода (сажи) при детонационном сжигании ацетилена и других углеводородных топлив при недостатке окислителя (кислорода или воздуха) давно представляет интерес для исследователей [1, 2]. Она остается актуальной и в настоящее время [3–5]. Так, в [5] предложен новый способ получения технического углерода при использовании импульсного газодетонационного аппарата (ИГДА), который разработан на базе компьютеризированной установки для детонационного напыления. Существенным преимуществом ИГДА и предложенного способа является возможность без предварительного сжатия смеси топливо — окислитель в режиме проточной подачи газов создавать перед инициированием детонации в реакционной камере (закрытой с одного конца трубе) аппарата продольные заряды заданного состава.

С помощью ИГДА в опытах с переобогащенными топливом ацетиленокислородными смесями получен наноразмерный углеродный материал с различной морфологией частиц, зависящей от соотношения компонентов в смеси [5]. При изучении физико-химических свойств этого углеродного материала весьма полезна информация об условиях (давлении и температуре), при которых он формируется за фронтом детонационной волны. Чтобы смоделировать распространение такой волны в реакционной камере ИГДА, прежде всего необходимо добиться согласования расчетных и экспериментальных данных по скорости детонационного фронта. С этой целью в [6] предпринята попытка оценить параметры самоподдерживающейся (Чепмена — Жуге) детонации, когда молярная доля (концентрация) ацетилена в смеси больше, чем у кислорода, и в продуктах химической реакции возможно появление свободного углерода. Расчеты выполнены для двух предельных случаев: первый, когда углерод находится в продуктах детонации только в газообразном состоянии, второй — только в конденсированном состоянии. Для этого был использован вычислительный алгоритм [7], частично совпадающий с методами расчета равновесных течений газообразных продуктов сгорания углеводородных топлив [8]. Сопоставление расчетов с экспериментальными измерениями скорости фронта детонации в [6] показало, что численное решение в обоих случаях существенно отличается от опытных данных. Экспериментальные точки располагаются примерно посередине между расчетными кривыми на графике, и расхождения в значениях скорости детонационного фронта достигают более 10 %. Это может означать, что в продуктах детонации одновременно присутствуют газообразная и конденсированная фазы углерода, и нужны особые подходы к расчету химического равновесия в таких термодинамических системах.

Так, в [9] был сформулирован унифицированный подход к расчету равновесных состояний продуктов сгорания углеводородов при недостатке кислорода. С его помощью в [10], где представлена модифицированная модель детонации газовых смесей, удалось добиться

<sup>©</sup> Прохоров Е. С., 2023.

вполне удовлетворительного согласования численного решения с экспериментальными данными [6]. Это может служить основанием адекватности расчетов газодинамических параметров (давление, температура, плотность, молярная масса и т. п.) продуктов детонации на фронте их реальным значениям. Используя эти расчеты, можно в дальнейшем в соответствии с [11] построить численно автомодельное решение, т. е. описать (по аналогии с [12]) распределение газодинамических параметров продуктов детонации за фронтом плоской волны, распространяющейся от жесткой стенки.

В настоящей работе с учетом основных положений [9] такое численное решение получено, что позволило смоделировать структуру детонационной волны в переобогащенной топливом ацетиленокислородной смеси. Проанализировано влияние на эту структуру наличия конденсированных частиц в продуктах детонации.

## ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ УНИФИЦИРОВАННОГО ПОДХОДА

Перед описанием процедуры построения автомодельного решения кратко остановимся на основных положениях унифицированного подхода [9] к расчету равновесных состояний продуктов сгорания углеводородов при недостатке кислорода. Этот подход обладает простотой и универсальностью, так как позволяет с единых позиций определять молярные доли компонентов продуктов реакции в состоянии химического равновесия при сгорании различных видов углеводородных топлив.

Предполагается, что при дефиците кислорода в продуктах сгорания его полностью «забирает на себя» углерод, образуя молекулы оксида углерода СО. Концентрациями других соединений с кислородом можно пренебречь.

В продуктах сгорания возможно появление одновременно газообразной (С) и конденсированной (С<sup>\*</sup>) фаз углерода. Для определения молярной доли конденсата углерода в продуктах реакции предлагается использовать справочные данные для кривой равновесия газообразной и конденсированной фаз графита. Частицы конденсированного вещества являются «большими молекулами»  $C_k^*$  [13], состоящими из большого числа обычных молекул ( $k \approx 1~000$ ). Согласно оценкам [9] размер таких «больших молекул» порядка 150 нм, и при этом их концентрация в продуктах сгорания пренебрежимо мала, т. е. их можно представлять в виде наноразмерных конденсированных частиц с незначительным парциальным давлением.

При недостатке кислорода в продуктах сгорания допускается протекание лишь двух химических реакций:  $H \rightleftharpoons H + H$  (диссоциация водорода) и  $kC \rightleftharpoons C_k^*$  (конденсация углерода). Для описания термических свойств продуктов сгорания используется уравнение состояния идеального газа:  $p/\rho = RT\mu$ , где p — давление,  $\rho$  — плотность, R — газовая постоянная, T — температура,  $\mu$  — молярная масса. Это дает возможность оценивать и объемную плотность углеродного конденсата  $\rho_{C_k^*}$  (вещества, сосредоточенного в «больших молекулах»).

Температура плавления углеродных частиц  $T_m$  за детонационным фронтом ниже, чем у графита. Только при ее корректировке в [10] удалось добиться хорошего согласования между расчетной и экспериментальной зависимостями скорости детонационного фронта [6] от концентрации ацетилена в смеси. При  $T_m \approx$ 3 100 К расхождение результатов численного решения и опытных данных практически совпадает с погрешностью измерения скорости детонации (порядка 2 %) в эксперименте. Для иллюстрации этого факта на рис. 1 представлена расчетная зависимость скорости детонации  $D_{\rm CJ}$  от молярной доли топлива n в ацетиленокислородной смеси. Здесь и далее индексом CJ

D<sub>CJ</sub>, м/с 3000 2800 2600 2400 2200 2000 1800 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9

Рис. 1. Скорость детонации Чепмена — Жуге в смеси  $nC_2H_2 + (1-n)O_2$  в зависимости от молярной доли ацетилена

обозначены параметры, реализуемые непосредственно на фронте детонационной волны Чепмена — Жуге.

## АВТОМОДЕЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ

Рассмотрим распределение газодинамических параметров продуктов детонации за фронтом плоской (одномерной) волны Чепмена – Жуге. В этом случае все параметры за фронтом зависят только от одной координаты x и времени t. Под детонацией Чепмена — Жуге обычно понимают самоподдерживающуюся детонацию при условии отсутствия потерь на трение и теплообмен. Существенно, что на ее фронте (для любого момента времени) энтропия постоянна, а за детонационным фронтом начинается изоэнтропическое расширение газа (волна разрежения). В этом случае одномерные уравнения газовой динамики имеют автомодельное решение для детонационной волны, инициированной у жесткой стенки (в начале координат) в момент времени t = 0. Решение следует из анализа двух обыкновенных дифференциальных уравнений [11]

$$d\rho = \rho/cdu, \quad dp = c^2 d\rho$$
 (1)

и соотношения между автомодельной переменной x/t, массовой скоростью u и скоростью звука c

$$u + c = x/t. \tag{2}$$

В качестве граничных условий для этих уравнений полагают u = 0 (при x = 0); u = $u_{\rm CJ}, c = c_{\rm CJ}, p = p_{\rm CJ}, \rho = \rho_{\rm CJ}$  (при  $x = x_f$ , где  $x_f = D_{\rm CJ}t$  — текущая координата детонационного фронта). Отметим, что значения параметров на детонационном фронте, включая его скорость D<sub>CI</sub>, для выбранной взрывчатой смеси, в которой распространяется газовая детонация, могут быть рассчитаны заранее, например, как в [10]. В общем случае конкретный вид автомодельного решения для детонационной волны определяется численным интегрированием [14] системы (1) совместно с (2), причем с любой наперед заданной точностью. При распространении детонационная волна будет как бы растягиваться подобно самой себе, т. е. будет наблюдаться автомодельное движение среды за детонационным фронтом. Этот факт, например, может быть использован для

тестирования численных разностных схем для решения нестационарных задач.

На рис. 2 приведено автомодельное решение в зависимости от безразмерной координаты  $x/x_f$ , полученное для различных значений молярной доли топлива n в ацетиленокислородной смеси  $nC_2H_2 + (1-n)O_2$ . В точках пересечения кривых на рисунке с прямой  $x/x_f = 1$ параметры продуктов детонации соответствуют значениям, которые реализуются непосредственно на фронте детонационной волны Чепмена — Жуге, а именно:  $p_{\rm CJ}$ ,  $u_{\rm CJ}$ ,  $\rho_{\rm CJ}$ ,  $T_{\rm CJ}$ . Кривые 1 построены для экстремального в рамках используемого унифицированного подхода случая n = 0.5, когда свободного углерода в продуктах детонации нет. Однако согласно [10] даже при незначительном увеличении n в них появляется сначала газообразный, а затем (n > 0.502) и конденсированный углерод. Кривые 2 соответствуют расчетам при n = 0.65, а кривые 3 — при n = 0.8. При таком переобогащении смеси топливом в продуктах детонации уже в значительном количестве присутствует свободный углерод преимущественно в конденсированном состоянии (из-за относительно низкой температуры). Так, при n = 0.65 массовая доля углеродного конденсата  $\rho_{\mathrm{C}_{L}^{*}}/\rho$  составляет 0.256, конденсат при этом будет находиться в жидком состоянии, поскольку температура продуктов детонации Т превышает Т<sub>т</sub> (рис. 2,<br/>г). Приn=0.8уже имеем $\rho_{\mathbf{C}_k^*}/\rho=0.529$ и  $T < T_m$ , когда углеродный конденсат будет в твердом состоянии.

Для дальнейшего анализа вдоль кривых на рис. 2 нанесены точки, соответствующие расчетным данным. Вид точек определяется значением молярной доли топлива n в ацетиленокислородной смеси.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже говорилось ранее, автомодельное решение позволяет моделировать структуру детонационной волны, распространяющейся по взрывчатой газовой смеси в трубе, закрытой с одного конца  $(x/x_f = 0)$ , где происходит инициирование. Рис. 2 дает практически полную картину течения продуктов детонации за фронтом волны. Видно, что распределения их газодинамических параметров имеют характерный треугольный профиль, который примерно на середине трубы  $(x/x_f = 0.5)$  примыкает к «области покоя» (где u = 0) с постоянными



Рис. 2. Распределение давления (*a*), скорости (*б*), плотности (*в*) и температуры (*г*) продуктов детонации за фронтом волны при различных значениях молярной доли ацетилена в смеси

значениями параметров. Отметим, что ранее подобное решение для стехиометрической ацетиленокислородной смеси  $C_2H_2 + 2.5O_2$  (т. е. при избытке кислорода) было получено в [12].

Сопоставление кривых на рис. 2 показало отсутствие каких-либо существенных качественных различий между ними, независимо от того присутствуют или нет конденсированные частицы за фронтом детонационной волны, а также от их агрегатного состояния. Результат оказался неожиданным, который заранее предсказать было невозможно. По-видимому, это можно объяснить отсутствием в используемой модели разности скоростей и температур газовой и конденсированной фаз. Кроме того, за фронтом детонационной волны фазовый переход в углеродном конденсате при  $T = T_m$  происходит достаточно быстро (в узком пространственном интервале  $\Delta x/x_f < 0.01$ ). Поэтому его влияние на поведение кривых, аналогичных кривым на рис. 2, практически не сказывается.

В работе [8] при расчете равновесных параметров на фронте газовой детонации было установлено, что детонационные адиабаты обладают подобием. Если давление и плотность продуктов детонации отнести к соответству-



Рис. 3. Структура течения за детонационным фронтом с использованием безразмерных переменных — давления (*a*), скорости (*б*), плотности (*в*) и температуры (*г*): штриховые линии — приближенное решение (3)

ющим величинам Чепмена — Жуге, то для всех смесей, для которых проводился расчет, равновесные адиабаты хорошо укладываются на одну кривую. В связи с этим возникает вопрос, не обладают ли подобием представленные на рис. 2 автомодельные решения, полученные при различных значениях *n*.

Результаты проверки этого предположения иллюстрирует рис. 3, где для описания структуры газодинамического течения за детонационным фронтом использованы следующие безразмерные переменные:  $\tilde{p} = p/p_{\rm CJ}$ ,  $\tilde{u} =$ 

 $u/u_{\rm CJ}$ ,  $\tilde{\rho} = \rho/\rho_{\rm CJ}$ ,  $\tilde{T} = T/T_{\rm CJ}$ . Видно, что расчетные точки, соответствующие обозначениям для различных вариантов на рис. 2, группируются достаточно плотно (с пренебрежимо малыми отклонениями) возле некоторых кривых. Попробуем описать поведение этих кривых с определенным приближением аналитически.

Как показывает анализ результатов расчетов, отклонение молярной массы  $\mu$  продуктов детонации за фронтом относительно ее значения  $\mu_{\rm CJ}$  не превышает 2.5 %. При этом изменение температуры (рис. 3,*г*) также весьма незначительное. Тогда продукты детонации можно приближенно представить в виде изотермической среды и полагать, что  $p/\rho =$ const. В этом случае, как следует из [15], автомодельное решение с использованием безразмерных переменных может быть описано в виде аналитических формул

$$\tilde{u} = \begin{cases} 2x/x_f - 1 & \text{при } 0.5 < x/x_f \le 1, \\ 0 & \text{при } 0 \le x/x_f \le 0.5, \end{cases}$$
(3)

$$\ln \tilde{p} = \ln \tilde{\rho} = \begin{cases} 2x/x_f - 2 & \text{при } 0.5 < x/x_f \leqslant 1, \\ -1 & \text{при } 0 \leqslant x/x_f \leqslant 0.5. \end{cases}$$

Решение (3) вполне адекватно аппроксимирует результаты численных расчетов на рис. 3 с относительно небольшой погрешностью (прежде всего это касается  $\tilde{u}$  и  $\tilde{p}$ ), которая при приближении к фронту  $(x/x_f \to 1)$  стремится к нулю.

Таким образом, с помощью (3) можно проводить оценочные расчеты пространственновременной эволюции газодинамического течения за детонационным фронтом, основываясь только на данных о значениях параметров детонации Чепмена — Жуге.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Численно исследована структура плоской детонационной волны, распространяющейся от жесткой стенки в переобогащенной топливом ацетиленокислородной смеси. Рассмотрены случаи, когда концентрация ацетилена в смеси велика и в продуктах детонации возможно появление свободного углерода. Распределение параметров продуктов детонации за фронтом волны описывалось в виде автомодельного решения. Такие решения получены для различных соотношений топлива и кислорода. Эти решения отличаются друг от друга количественно (имеют различные максимальные и минимальные значения для параметров продуктов детонации), но при этом структура газодинамического течения за детонационным фронтом качественно не изменяется. Это можно объяснить отсутствием скоростной и температурной неравновесности между газом и частицами углеродного конденсата, по сути предполагаемой в унифицированном подходе к расчету равновесных детонационных течений. Установлено, что полученные автомодельные решения обладают подобием, если газодинамические параметры продуктов детонации обезразмерены

на значения, которые реализуются на фронте волны. При обезразмеривании расчетные точки группируются около единых кривых. Предложены аналитические формулы для приближенного описания этих кривых.

## ЛИТЕРАТУРА

- US Pat. 2690960A. Detonation process of making carbon black / Kistiakowsky G. B., Halsey G. D., Jr, Malin M. E., Knight H. T. — Publ. Oct. 5, 1954.
- 2. Кнорре В. Г., Копылов М. С., Теснер П. А. Образование сажи при детонации ацетилена // Физика горения и взрыва. — 1974. — Т. 10, № 5. — С. 767–771.
- 3. Васильев А. А., Пинаев А. В. Образование углеродных кластеров в волнах горения и детонации газовых смесей // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44, № 3. С. 81–94.
- 4. Штерцер А. А., Ульяницкий В. Ю., Батраев И. С., Громилов С. А., Окотруб А. В., Сапрыкин А. И. Диагностика структуры и состава ультрадисперсного углерода, получаемого детонационным способом // Журн. структур. химии. — 2014. — Т. 55, № 5. — С. 1031–1034.
- Штерцер А. А., Ульяницкий В. Ю., Батраев И. С., Рыбин Д. К. Получение наноразмерного детонационного углерода на импульсном газодетонационном аппарате // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44, № 9. С. 65–72.
- Батраев И. С., Васильев А. А., Ульяницкий В. Ю., Штерцер А. А., Рыбин Д. К. Исследование газовой детонации переобогащенных смесей углеводородов с кислородом // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 2. — С. 89–97. — DOI: 10.15372/FGV20180210.
- 7. Васильев А. А., Валишев А. И., Васильев В. А., Панфилова Л. В., Топчиян М. Е. Параметры детонационных волн при повышенных давлениях и температурах // Хим. физика. 1997. Т. 16, № 11. С. 114–118.
- 8. Николаев Ю. А., Топчиян М. Е. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13. № 3. С. 393–404.
- 9. Прохоров Е. С. К расчету равновесных состояний продуктов сгорания углеводородов при недостатке кислорода // Сиб. физ. журн. — 2019. — Т. 14, № 4. — С. 74–81. — DOI: 10.25205/2541-9447-2019-14-4-74-81.
- Prokhorov E. S. On melting temperature of carbon produced in detonation combustion of acetylene // J. Phys.: Conf. Ser. — 2022. — V. 2233. — 012003. — DOI: 10.1088/1742-6596/2233/1/012003.
- 11. **Физика** взрыва / под ред. К. П. Станюковича. М.: Наука, 1975.

- Ждан С. А., Феденок В. И. Параметры равновесного газового потока в стволе детонационной установки // Физика горения и взрыва. 1982. — Т. 18, № 6. — С. 103–107.
- 13. **Термодинамические** и теплофизические свойства продуктов сгорания: справочник / под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1973. Т. 3.
- 14. **Калиткин Н. Н.** Численные методы. М.: Наука, 1978.
- 15. **Прохоров Е. С.** Упрощенный подход к моделированию детонационных волн в газах // Инж.-физ. журн. — 2013. — Т. 86, № 1. — С. 138–144.

Поступила в редакцию 23.09.2022. После доработки 09.11.2022. Принята к публикации 14.12.2022.