

## ПРЕДЕЛЫ ДЕТОНАЦИИ ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ С ДВУХКОМПОНЕНТНЫМИ ГАЗООБРАЗНЫМИ ГОРЮЧИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Б. Е. Гельфанд

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 117977 Москва, gelfand@podwal.msk.ru

Рассмотрен вопрос о пределах детонации тройных смесей воздуха с двухкомпонентным газообразным горючим на основе представления области детонации с помощью правила Ле-Шателье. Описаны примеры некорректной трактовки условий подавления детонации в смесях водорода с воздухом за счет добавок углеводородов без учета изменения суммарного состава смеси. Высказано мнение о расширении области взрывоопасности бедных водородовоздушных смесей при вводе малых добавок газообразных углеводородов.

Ключевые слова: детонация, пределы детонации, многокомпонентные горючие смеси, ингибирование и промотирование детонации.

### ВВЕДЕНИЕ

Существующая информация о детонации газовых смесей содержит в основном описание параметров детонации смесей воздуха или кислорода с индивидуальными (молекулярными) горючими веществами (водород, алканы, алкены, ароматики и т. д.). Такое положение нельзя считать нормальным, поскольку в обращении уже находятся разнообразные смеси горючих газов [1–11]. Для смесей газов с близкими свойствами (пропан, бутан [7, 8], МАРР-газ [9], широкая фракция легких углеводородов [10] и т. п.) отличие детонационных параметров составляющих смеси от детонационных параметров самой смеси не велико и не имеет принципиального значения. Однако в оборот вовлекаются смеси горючих газов, различных по своим детонационным параметрам, например, по концентрационным пределам детонации. К числу таких смесей прежде всего следует отнести композиции типа водород — углеводород ( $H_2-C_nH_m$ ) или водород — оксид углерода ( $H_2-CO$ ).

Интерес к смесям  $H_2-C_nH_m$  усилился с появлением «эндотермических» горючих для реактивных двигателей [1, 5, 6]. Парадоксальное наименование «эндотермическое горючее» связано с повышением охлаждающей способности горючих при дегидрировании или пиролизе тяжелых углеводородов, входящих в их состав. При этом как промежуточный продукт перед подачей в камеру сгорания получают разновидность смеси  $H_2-C_nH_m$ , а именно, смесь водоро-

да с циклическими углеводородами.

Состав  $H_2-CO$  получается после распада метанола, считающегося перспективным горючим для двигателей внутреннего сгорания [3, 11]. Смесь  $H_2-CO$  привлекает внимание еще и в связи с проблемой безопасности атомных электростанций как вероятный продукт взаимодействия расплавленного вещества с конструкционным материалом защитной оболочки станции.

Смеси  $H_2-C_nH_m$  представляют дополнительный научный интерес в связи с некорректным толкованием в работе [12] проблемы «ингибирования» процесса детонации водородовоздушных смесей малыми добавками пропилена или его смесей с алканами (пропаном, бутаном). Исходным пунктом для неточных формулировок и заключений служит существенное различие объемного содержания пропилена и/или алканов (единицы процентов) или водорода (десятки процентов) в их детонационно-способных смесях с воздухом. Так, детонация смесей пропилена с воздухом происходит в диапазоне объемной концентрации пропилена  $(3,5 \pm 0,2) < C_3H_6 < (8,5 \pm 0,2) \%$  [7–9], для смесей воздуха с пропаном и бутаном [7–9, 13] — соответственно в диапазонах  $(2,8 \pm 0,3) < C_3H_8 < (8,5 \pm 0,3) \%$  и  $(2 \pm 0,2) < C_4H_{10} < (6,2 \pm 0,2) \%$ . Пределы детонации смесей водорода с воздухом заключены в интервале  $(14 \pm 2) < H_2 < (64 \pm 2) \%$  [7, 8, 13]. Влажные смеси воздуха с окисью углерода детонируют при  $(18 \pm 2) < CO < (58 \pm 2) \%$  [2, 3].

Кажущаяся малой по объему добавка угле-

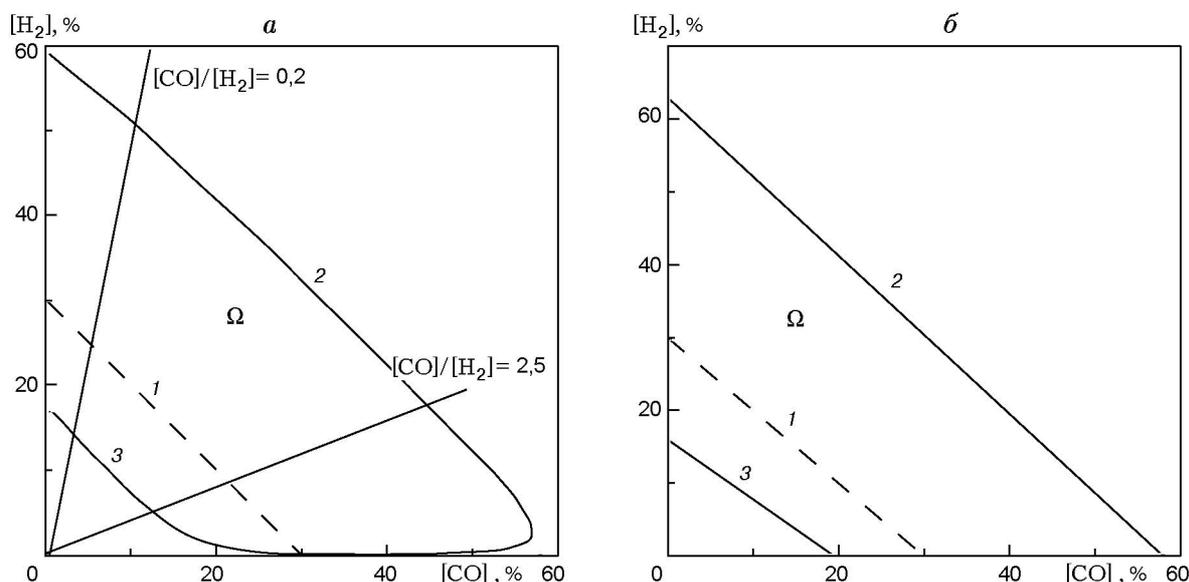


Рис. 1. Пределы детонации двухкомпонентного горючего  $\text{H}_2 + \text{CO}$  с воздухом:

$a$  — расчет по [2],  $b$  — расчет по правилу Ле-Шателье;  $\Omega$  — область детонации, 1 — линия стехиометрических составов, 2 — верхний предел детонации, 3 — нижний предел детонации

водорода к водородовоздушной смеси существенно меняет ее состав, т. е. суммарный коэффициент избытка окислителя  $\alpha$ . Изменение состава смеси снижает склонность смеси к детонации из-за простого уменьшения ее скорости  $D$ . По классической модели детонации допустимое уменьшение скорости  $\Delta D$  на пределе детонации не превышает значения  $\Delta D/D < 10 \div 15\%$ .

### ПРЕДЕЛЫ ДЕТОНАЦИИ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ

Рассмотрим возможные подходы к определению концентрационных пределов детонации для смесей воздуха с двухкомпонентными газообразными горючими типа смеси  $\text{H}_2\text{-CO}$  и  $\text{H}_2\text{-C}_n\text{H}_m$ . Пределы детонации смесей  $\text{H}_2\text{-CO}$  с воздухом можно рассчитать на основе одномерной модели Зельдовича — Неймана — Дёринга в канале с учетом потерь на трение и теплообмен в стенки канала, как это сделано в [2]. На рис. 1,  $a$  представлены расчетные очертания полуострова детонации для системы  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$ .

Близкий к описанному результат можно получить и без трудоемких расчетов типа [2]. Особенности изменения пределов распространения пламени в смесях горючих газов известны [10, 11, 14, 15]. Пусть такая смесь состоит из  $n$  соединений, концентрация каждого индивидуального вещества —  $\varphi_n$ , а его нижний (или

верхний) предел распространения пламени —  $\varphi_{n1}$ . По правилу Ле-Шателье [14]

$$\varphi_{\Sigma 1} \sum_n (\varphi_n / \varphi_{n1}) = \sum_n \varphi_n. \quad (1)$$

Здесь  $\varphi_{\Sigma 1}$  — искомый предел горения смеси горючих газов. Для смеси двух газов график зависимости (1) — прямая линия, отсекающая на осях декартовой системы координат  $\varphi_1\text{-}\varphi_2$  отрезки  $\varphi_{11}$  и  $\varphi_{21}$ , равные пределам распространения пламени компонентов смеси. Справедливость правила (1) для нижнего предела горения газов, за редким исключением, подтверждена многократно [10, 11, 15]. Для верхнего же предела распространения пламени выполнение условия (1) чаще является исключением. Это обусловлено рядом причин: наличие холодного пламени одного из компонентов, селективная диффузия и т. д. По наблюдениям работы [11] при горении топливовоздушных смесей, в которых в качестве горючего использовались композиции  $\text{H}_2 + \text{CO}$ ,  $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ , правило Ле-Шателье выполняется удовлетворительно. Границы области детонации системы  $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{воздух}$  в [12] с хорошей точностью следуют правилу Ле-Шателье, но на это нет указаний в [12].

Воспользуемся правилом Ле-Шателье для установления детонационных пределов смесей  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$ , а затем смесей  $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 +$

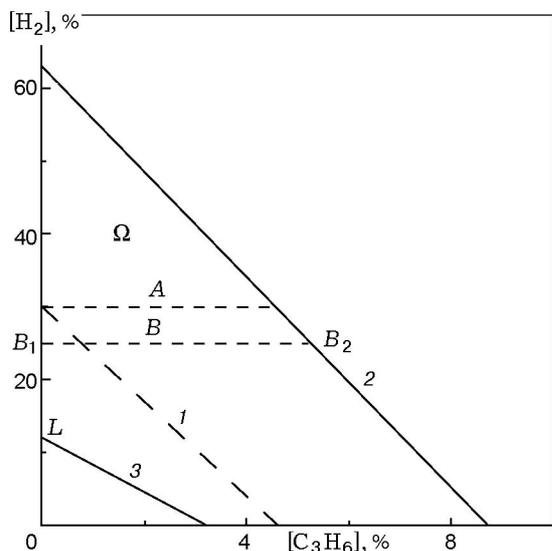


Рис. 2. Пределы детонации двухкомпонентного горючего  $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$  с воздухом:

$\Omega$  — область детонации, 1 — линия стехиометрических составов, 2 — верхний предел детонации, 3 — нижний предел детонации

воздух. На рис. 1, б по правилу Ле-Шателье построены очертания области детонации  $\Omega$  системы  $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$ . Границы области совпадают с рассчитанными в работе [2] для детонации в трубе диаметром 41 мм и частично подтвержденными опытами в той же трубе. На рис. 2 по правилу Ле-Шателье построена область детонации  $\Omega$  смесей горючего  $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$  с воздухом. Для наглядности в области  $\Omega$  проведена линия 1, отвечающая стехиометрическому составу ( $\alpha = 1$ ) тройной смеси «двухкомпонентное горючее + воздух». Область  $\Omega$  между линиями 1 и 2 соответствует составам с избытком горючего. Для построения диаграммы такой, как на рис. 2, не нужны специальные опыты типа [12], а достаточно известных сведений о пределах детонации смесей водорода и пропилена с воздухом [7, 8, 9, 13].

Очертания зоны детонации  $\Omega$  в координатах «объемная доля пропилена — объемная доля водорода» создают опасную иллюзию «ингибирования» детонации водорода пропиленом на верхнем пределе (прямая 2). На самом деле, суммарный состав смеси, выраженный с помощью коэффициента избытка окислителя, остается неизменным вдоль линии 2 и отвечает значению  $\alpha \approx 0,5$ . При добавке пропилена в смесь водорода с воздухом с концентрацией ниже нижнего предела (точка L) с позиций

работы [12] следует говорить о «промотировании» детонации водорода пропиленом. В действительности же возможность промотирования бедных тройных смесей столь же иллюзорна, поскольку суммарный состав смеси ( $\alpha \approx 2$ ) вдоль нижней предельной прямой 3 остается постоянным, ибо линия 3 проходит через точки на осях координат с приблизительно одинаковым значением  $\alpha$  ( $\alpha \approx 2$ ).

Смена поведения детонационной волны в тройной смеси  $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{воздух}$  при любых перемещениях по диаграмме типа представленной на рис. 2 не имеет никакого отношения к проблеме «ингибирования» или «промотирования» и тривиально объясняется изменением суммарного состава смеси. Только с составом смеси связаны ожидаемые изменения скорости детонации при приближении (удалении) к линии  $\Lambda$  — линии максимальных скоростей детонации (на диаграмме отсутствует). Линия  $\Lambda$  близка, но не всегда совпадает с прямой 1 для смесей стехиометрических составов ( $\alpha = 1$ ). Например, при добавке пропилена по линии B на участке  $B_1 \rightarrow \Lambda$  скорость детонации растет, а на участке  $\Lambda \rightarrow B_2$  — убывает. При смещении вдоль линии A вправо скорость детонации убывает. При удалении от прямой 2 влево скорость детонации растет. Все приведенные рассуждения, по-видимому, справедливы и для иных смесей  $\text{H}_2 - \text{C}_n\text{H}_m$  (в том числе,  $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{H}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}$ ) с воздухом. Иллюзия высокой эффективности добавок углеводородов в качестве «ингибитора» детонации смесей водорода с воздухом порождена сравнительно низкой объемной концентрацией углеводородов в стехиометрической смеси с воздухом (4,4 % для  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 4 % для  $\text{C}_3\text{H}_8$  и т. д.).

С этих позиций также представляется неоправданным сопоставление эффективности добавок горючих веществ и хладонов для подавления детонации. Для взрывобезопасности при добавке хладона принципиальную роль играет неубывание нижнего предела детонации или горения на диаграмме «концентрация горючего — доля добавки» независимо от величины добавки. В случае, обсуждаемом в [12], наблюдается обратная картина: нижний предел уменьшается при внесении добавки в смесь.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представление пределов детонации смесей воздуха с газообразным двухкомпонентным горючим без учета суммарного состава смеси со-

здает предпосылки для некорректных выводов о ее детонационной способности, т. е., в конечном счете, о взрывобезопасности.

На примере смесей водорода с воздухом показано, что добавка газообразных углеводородов ухудшает взрывобезопасность на нижнем пределе детонации.

Заключение о кажущемся «ингибировании» детонации смесей с содержанием водорода в воздухе  $\alpha > 1$  малыми добавками пропилена оказалось простым следствием изменения суммарного состава тройной смеси.

Предложенный в [12] способ «ингибирования» детонации неприемлем для всех смесей с избытком окислителя (воздуха, кислорода), расположенных под границей максимальных скоростей детонации в области  $\Omega$  на рис. 2.

Для смесей с избытком горючего, находящихся в области  $\Omega$  над линией  $\alpha > 1$ , при подавлении детонации избыточным горючим должны быть представлены дополнительные гарантии по предотвращению выброса двухкомпонентного горючего в воздух из-за возможности вторичного взрыва. Такие же ограничения, по-видимому, относятся к аналогичным по замыслу способам подавления пламени в смесях двухкомпонентных горючих с воздухом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Maurice L., Edwards T., Griffiths J. Liquid hydrocarbon fuels for hypersonic propulsion // Progress in Aeronaut. and Astronaut. Scramjet Propulsion / E. T. Curran and S. N. B. Murphy (Eds). New York: AIAA Inc., 1999. V. 189. P. 757–822.
2. Kusharin A. Y., Agafonov G. L., Popov O. E., Gelfand B. E. Detonability of  $H_2/CO/CO_2$ /air mixtures // Combust. Sci. Technol. 1998. V. 135, N 1. P. 85–98.
3. Austin J. M., Shepherd J. E. Carbon monoxide detonations // CD-ROM Proc. of 17th ICDERS. August 1999. Paper № 79. Heidelberg.
4. Teodorczyk A., Dobkowski A. Suppression effectiveness studies of inert gases, halons and halon-alternative agents on detonation // CD-ROM Proc. of 17th ICDERS. August 1999. Paper № 225. Heidelberg.
5. Yanovski L. S., Sosunov V. A., Shikman Y. M. The application of endothermic fuels for high speed propulsion systems // Proc. of the 13th Symp. (Intern.) on Air-Breathing Engines. New York: AIAA Inc., 1997. V. 1. P. 59–69.
6. Yanovski L. S. Endothermic fuels for hypersonic aviation // AGARD Conference on Fuels and Combustion Technology for Advanced Aircraft Engines. 1993. AGARD CP-536. P. 44.1–44.8.
7. Борисов А. А., Лобань С. А. Пределы детонации углеводородно-воздушных смесей в трубах // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 5. С. 729–733.
8. Bull D. I. Concentration limits to the initiation of unconfined detonation in fuel-air mixtures // Trans. Inst. of Chem. Eng. 1979. V. 57. P. 219–227.
9. Benedick W. B., Kennedy J. B., Morosin B. Detonation limits of unconfined hydrocarbon-air mixtures // Combust. Flame. 1970. V. 15, N 1. P. 83–84.
10. Bartknecht W. Explosions. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1981.
11. Karim G. A., Wierzbka I., Boon S. Some considerations of the lean flammability limits of mixtures including hydrogen // Intern. J. for Hydrogen Energy. 1985. V. 10, N 1/2. P. 117–122.
12. Азатян В. В., Бакланов Д. И., Гвоздева Л. Г. и др. Ингибирование развившейся детонации водородовоздушных смесей // Докл. АН. 2001. Т. 376, № 1. С. 55–58.
13. Борисов А. А., Гельфанд Б. Е., Лобань С. А. и др. Исследование пределов детонации топливовоздушных смесей в гладких и шероховатых трубах // Хим. физика. 1982. Т. 2, № 6. С. 848–853.
14. Le Chatelier H., Boudourd O. On the flammability limits of gaseous mixtures // Bull. Soc. Chim. Fr. 1898. V. 74. P. 483–488.
15. Jang H., Knystautas R., Lee J. H. Research of flammability limits of hybrid mixtures // Progress in Aeronaut. and Astronaut. V. 105 / J. R. Bowen, J.-C. Leyer, R. I. Soloukhin. New York: AIAA Inc., 1986. Pt 2. P. 155–168.

Поступила в редакцию 15/V 2001 г.,  
в окончательном варианте — 12/II 2002 г.