

УДК 544.4+534.222.2

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ДЕТОНАЦИИ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ГОРЮЧЕЙ СМЕСИ

С. А. Губин, В. А. Шаргатов

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409 Москва, gubin_sa@mail.ru

Прямым численным моделированием задачи о детонации свободного объема газовой смеси исследовано изменение состава продуктов детонации, определены границы применимости модели химически равновесной смеси и проверено доказанное ранее достаточное условие применимости модели химически равновесной смеси. Подтверждены результаты о границах применимости модели химически равновесной смеси, полученные ранее приближенным методом.

Ключевые слова: модель химически равновесной смеси, продукты детонации, численное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Численное моделирование часто используется при изучении детонации газовых смесей. В математическую модель детонации обязательно входит уравнение состояния. Коэффициенты этого уравнения зависят от состава среды. Энергия, выделяющаяся в результате химических реакций, также определяется составом смеси продуктов взрыва.

Изменение состава смеси при детонации условно можно разделить на два этапа. На первом исходная горючая смесь превращается в продукты детонации. Этап завершается при достижении состояния, близкого к химическому равновесию. Для нормальной детонации это состояние обычно связывают с точкой Чепмена — Жуге. На втором этапе (например, при расширении продуктов в волне разрежения) изменение состава происходит в соответствии с изменениями температуры и давления.

В [1–6] такое изменение состава предлагается описывать в предположении, что смесь находится в состоянии химического равновесия в каждый момент времени. Границы применимости такой модели к продуктам детонации топливокислородных и топливовоздушных смесей для ряда модельных задач определены в [6, 7]. В [5, 8] предложено достаточное условие применимости модели химически равновесной смеси при численном моделировании реагирующих потоков.

В общем случае расчет состава продуктов должен выполняться путем решения уравнений химической кинетики. При большом числе

химических реакций решение этих уравнений требует больших затрат времени, чем те, которые необходимы для собственно гидродинамического расчета.

В настоящей работе численное моделирование течений с участием продуктов детонации выполнено с использованием детального механизма, включающего десятки реакций химической кинетики. Такое численное моделирование позволяет исследовать закономерности изменения состава продуктов детонации при различных характерных начальных параметрах системы и обеспечивает прямую проверку сделанных в [6–8] выводов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Задача о детонации сферического объема горючей смеси в воздухе решается в следующих предположениях:

- 1) на бесконечно тонком фронте детонационной волны осуществляется мгновенное превращение исходной смеси в химически равновесные продукты детонации;
- 2) детонация инициируется в точке и распространяется с постоянной скоростью;
- 3) дальнейшее движение продуктов детонации происходит адиабатически;
- 4) продукты детонации не перемешиваются с воздухом.

Уравнение движения сплошной сжимаемой среды в переменных t, m для течения, обладающего сферической симметрией, записываются в виде:

$$\frac{\partial v}{\partial t} + r^2 \frac{\partial(p+q)}{\partial m} = 0, \quad \frac{\partial e}{\partial t} + \frac{\partial(r^2(p+q)v)}{\partial m} = 0,$$

$$e = i + \frac{v^2}{2}, \quad V = \left(r^2 \frac{\partial x}{\partial m} \right)_t, \quad \left(\frac{\partial r}{\partial t} \right)_m = v(m, t),$$

$$m = \int_0^r \frac{x^2}{V(x, t=0)} dx, \quad q = -\frac{K}{V} |v| \frac{\partial v}{\partial m},$$

где m — лагранжева массовая координата, t — время, r — эйлерова координата (радиус), v — скорость газа, p — давление, e — полная удельная энергия (сумма кинетической и внутренней энергии), i — внутренняя удельная энергия, V — удельный объем, K — коэффициент псевдовязкости.

Изменение состава реагирующей смеси в лагранжевой частице описывается уравнением

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial t} \right)_m = w_i, \quad i = 1, \dots, N. \quad (1)$$

Здесь Y_i — массовая доля i -го компонента смеси, w_i — скорость изменения массовой доли i -го компонента смеси в результате химических реакций, которая вычисляется из следующих уравнений:

$$w_i = \frac{M_i \omega_i}{\rho}, \quad i = 1, \dots, N,$$

$$\sum_{i=1}^N \nu'_{ij} \chi_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^N \nu''_{ij} \chi_i, \quad j = 1, \dots, J,$$

$$\omega_i = \sum_{j=1}^J r_j (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}), \quad i = 1, \dots, N,$$

$$r_j = k_j^f \left(\prod_{i=1}^N c_i^{\nu'_{ij}} - \frac{1}{K_j^c} \prod_{i=1}^N c_i^{\nu''_{ij}} \right), \quad j = 1, \dots, J,$$

$$k_j^f = A_j T^{n_j} \exp \left(-\frac{E_{aj}}{RT} \right),$$

где ω_i — скорость расходования и образования молей вещества с номером i в единице объема, c_i — молярная концентрации i -го компонента смеси, M_i — молярная масса i -го вещества, r_j — скорость реакции, вычисленная в соответствии с законом действующих масс, χ_i — химическая формула i -го вещества, участвующего в

j -й реакции, ν'_{ij} , ν''_{ij} — стехиометрические коэффициенты соответственно i -го продукта или реагента в j -й химической реакции, K_j^c — константа равновесия, T — температура, k_{fj} — константа скорости j -й реакции в прямом направлении, A_j — предэкспонент, n_j — безразмерное число, являющееся показателем степени при температуре, E_{aj} — энергия активации.

Для продуктов детонации используются термическое уравнение состояния идеального газа

$$p = \frac{RT}{\mu V}$$

и калорическое уравнение состояния

$$i = \sum_{j=1}^N Y_j \left(h_j^0 + \int_{T_0}^T c_{pj}(T) dT - \frac{RT}{\mu_j} \right). \quad (2)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная, μ — молекулярная масса смеси, h_i^0 — энтальпия образования i -го вещества в стандартном состоянии (при температуре 298.15 К и давлении 1 бар), c_{pi} — удельная теплоемкость при постоянном давлении i -го вещества, нижний предел интегрирования равен $T_0 = 298.15$ К. Теплоемкость и энтальпия определяются с помощью полиномиальных зависимостей [9].

При распространении детонации по смеси граничные условия задаются следующим образом:

$$u(r=0, t) = 0, \quad V(Dt, t) = V_{CJ}, \quad u(Dt, t) = u_{CJ},$$

$$i(Dt, t) = i_{CJ}, \quad Y_i(Dt, t) = Y_{CJi},$$

где D — скорость детонации, а индекс CJ соответствует значениям параметров в точке Чепмена — Жуге.

Начальные условия:

$$p(r, t=0) = p_0, \quad T(r, t=0) = T_0,$$

$$Y_i(r, t=0) = Y_{0i},$$

где $p_0 = 1$ атм, $T_0 = 298.15$, Y_{0i} — начальная массовая доля i -го компонента смеси.

Для воздуха используется уравнение состояния совершенного газа

$$p = (\gamma - 1)i/V,$$

где $\gamma = 1.4$.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Включение жесткой системы уравнений химической кинетики в газодинамическую задачу на порядки увеличивает общее время расчета. На решение собственно газодинамических уравнений приходится только незначительная часть времени расчета, и увеличение этого времени в несколько раз почти не отражается на общем времени расчета. Поэтому для газодинамического расчета целесообразно использовать схемы высокого порядка точности, которые требуют сами по себе значительных вычислений, но позволяют существенно уменьшить количество ячеек сетки, которое необходимо для достижения заданной точности расчета. В данной работе мы отказались от схем сквозного счета и разработали методику алгоритмически более сложного подхода с адаптивной подвижной сеткой, что позволило избежать «размазывания» как детонационного разрыва, так и ударной волны, распространяющейся в воздухе после завершения детонации.

Областью расчета является интервал $[0 < m < m_s]$, где m_s — массовая координата детонационной или образовавшейся в воздухе ударной волны. Таким образом, на границе области расчета всегда находится либо детонационный фронт, либо фронт образовавшейся в воздухе ударной волны. Область расчета покрывается неравномерной адаптивной сеткой с шагом $\Delta m_{j+1/2}$ и количеством узлов J . При этом массовая координата j -го узла сетки определяется

по формуле $m_j = \sum_{i=1}^j \Delta m_{i-1/2}$. Сеточным

функциям с полуцелым индексом соответствует массовая координата $m_{j+1/2} = m_j + \Delta m_j/2$. В узлах сетки с целыми индексами определены значения радиуса r_j и скорости u_j , а в узлах сетки с полуцелыми индексами — сеточные функции для всех остальных параметров.

Используется метод расщепления по физическим процессам. На первом этапе рассчитывается изменение параметров за время Δt без учета изменения состава среды, на втором этапе — изменение состава смеси в предположении, что удельный объем и внутренняя энергия (сумма тепловой и химической составляющих) остаются неизменными в рассматриваемой микрочастице среды.

Уравнения в форме Лагранжа позволяют исключить ложную диффузию компонентов смеси. Такая диффузия обычно имеет ме-

сто при использовании эйлеровых координат. На первом этапе состав смеси может изменяться только в ячейке, на правой границе которой находится детонационный разрыв.

На газодинамическом этапе расчета при $1 \leq j \leq J - 2$ в соответствии с граничными условиями применяется разностная схема типа крест с «искусственной» вязкостью в варианте [10], а в прилегающих к детонационной волне ячейках с номерами $J - 2$, $J - 1$ и J расчет проводится по формулам, полученным для случая, когда на границе расчетной области находится бесконечно тонкая зона детонационного превращения.

Если детонация закончилась и на правой границе расчетной области находится ударная волна, то алгоритм расчета параметров изменяется незначительно. Основное различие состоит в том, что теперь параметры ударной волны должны быть определены из решения задачи о распаде произвольного разрыва в совершенном газе [11].

Для расчета состава, температуры и давления продуктов используется уравнение (1) химической кинетики. В каждой ячейке разностной сетки, для которой на первом этапе определены удельный объем $V_{j+1/2}^{n+1}$ и удельная внутренняя энергия $i_{j+1/2}^{n+1}$, расчет состава продуктов проводится интегрированием уравнения (1) методом Гира [12].

В отличие от газодинамических параметров, изменение состава за время Δt не является малым в общем случае и шаг интегрирования кинетических уравнений (1) по времени при расчете изменения состава может быть много меньше значения Δt в газодинамическом расчете. Температура в ячейке в процессе интегрирования определяется по заданной внутренней энергии и текущему составу смеси. Давление рассчитывается после того, как расчет состава в ячейке завершен.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Целью работы является сравнение результатов расчетов, выполненных при различных предположениях о закономерностях изменения состава продуктов детонации: состав продуктов описывается уравнениями химической кинетики, продукты находятся в состоянии химического равновесия, продукты имеют постоянный состав. Такое сравнение достоверно, если ошибка расчета много меньше изменения ре-

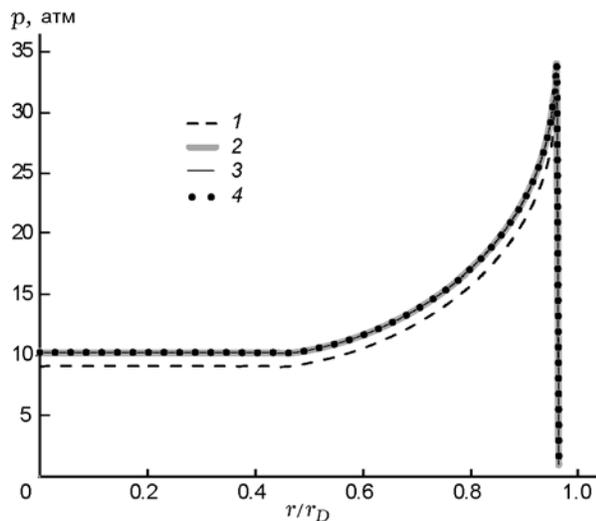


Рис. 1. Изменение давления в зависимости от безразмерного расстояния в задаче о детонации шарового объема ацетиленокислородной смеси в воздухе:

1 — постоянный состав, 2 — $r_D = 9$ см, 250 ячеек, 3 — $r_D = 9$ см, 500 ячеек, 4 — химически равновесная смесь

результата при переходе от одной модели к другой. Предложенный численный метод обеспечивает требуемую малую ошибку расчета при относительно небольшом количестве ячеек разностной сетки. Этот вывод основан на результатах расчетов, полученных для сеток, содержащих 250 и 500 ячеек в области, занятой продуктами детонации. На рис. 1 линиями 2 и 3 показано изменение давления в зависимости от безразмерного расстояния при распространении сферической детонации в ацетиленокислородной смеси при начальном радиусе смеси $r_D = 9$ см в предположении, что изменение состава описывается уравнениями химической кинетики. Для расчета линии 2 использовано 250 ячеек разностной сетки, для линии 3 — 500 ячеек. Видно, что при увеличении количества ячеек в два раза изменение результатов пренебрежимо мало. Это свидетельствует о небольшой ошибке, вносимой численным методом. Следовательно, использование 250 ячеек позволяет получить достаточную точность расчета.

На рис. 1 линия 4 соответствует расчету в предположении, что продукты детонации находятся в состоянии химического равновесия в каждый момент времени, а линия 1 — в предположении, что состав постоянен.

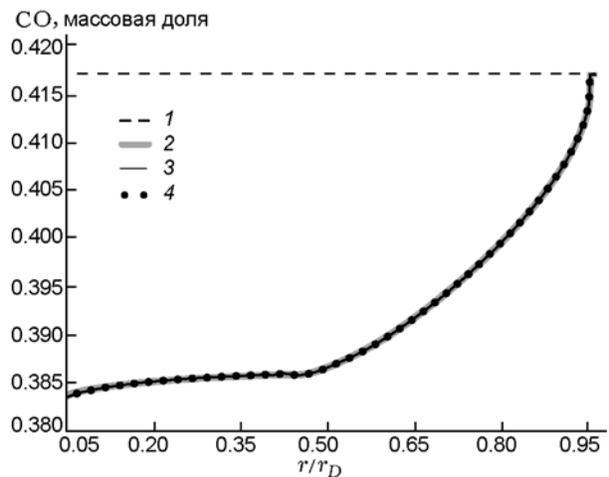


Рис. 2. Зависимость массовой доли CO от безразмерного расстояния в задаче о детонации шарового объема ацетиленокислородной смеси в воздухе:

1 — постоянный состав, 2 — $r_D = 9$ см, 250 ячеек, 3 — $r_D = 9$ см, 500 ячеек, 4 — химически равновесная смесь

На рис. 2 аналогичные графики построены для массовой доли CO. Различие результатов, представленных линиями 1 и 3, значительно больше, чем между линиями 2 и 3. То есть влияние модели состава продуктов детонации на результаты расчетов как давления, так и состава смеси во много раз превосходит ошибку численного метода при использовании 250 ячеек. Именно такое количество ячеек было взято для области, занятой продуктами детонации, поскольку точность газодинамического расчета в этом случае достаточна для того, чтобы исследовать влияние изменения состава продуктов детонации на параметры течения.

Для повышения достоверности полученных результатов использовались три кинетических механизма реакций в водородокислородной смеси: схема 1 [13], схема 2 [14], схема 3 [15]. Химически равновесный состав не зависит от кинетического механизма, а определяется константами равновесия. Если смесь находится в состоянии, близком к химическому равновесию, то все три механизма должны давать одинаковые результаты. Именно такая ситуация возникает, когда радиус сферической детонационной волны в водородокислородной смеси становится больше 9 см (рис. 3, линии 1–4). При меньших значениях радиуса волны наблюдается заметное отклонение от равновесного состава.

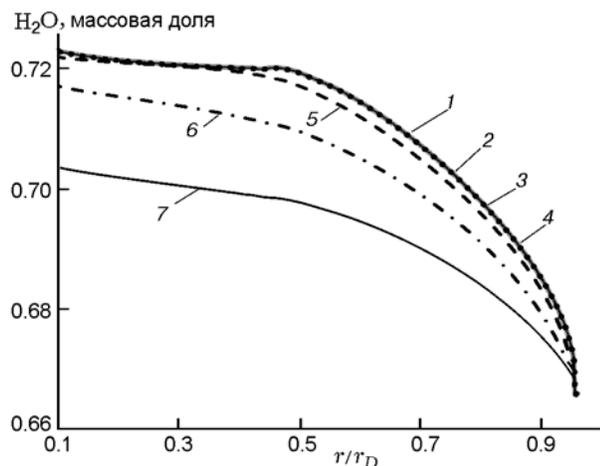


Рис. 3. Зависимость массовой доли H_2O от безразмерного расстояния в задаче о детонации шарового объема водородокислородной смеси в воздухе:

1 — $r_D = 9$ см, схема 1, 2 — $r_D = 9$ см, схема 2, 3 — $r_D = 9$ см, схема 3, 4 — химически равновесная смесь, 5 — $r_D = 9$ мм, схема 2, 6 — $r_D = 9$ мм, схема 1, 7 — $r_D = 9$ мм, схема 3

Таким образом, все три механизма указывают на близкие значения радиуса детонационной волны, при котором смесь перестает быть химически равновесной. Для водородокислородной смеси различие в составе продуктов, рассчитанное по кинетическому механизму и по модели химически равновесной смеси, практически исчезает после того, как сферическая волна проходит расстояние 10 см, а результаты по давлению мало отличаются от полученных при радиусе волны 1 см. Расчеты подтверждают, что эти выводы справедливы и для ацетиленокислородной смеси.

Достаточное условие применимости модели химически равновесной смеси из работы [7] предсказывает, что на стадии распространения сферической детонационной волны в водородокислородной смеси результаты расчетов по этой модели заведомо совпадают с данными кинетического расчета, когда радиус волны становится больше 5 см. Это полностью подтверждают результаты расчетов данной работы.

Аналогичные расчеты были выполнены для продуктов детонации сферического объема водородовоздушной смеси. Как видно из рис. 4, профиль давления для начального радиуса $r_D = 90$ см, рассчитанный по кинетическому механизму (линия 3), совпадает с расчетом

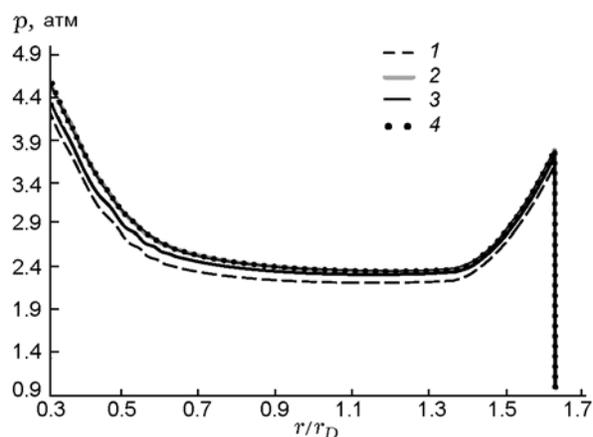


Рис. 4. Зависимость давления от безразмерного расстояния в задаче о детонации шарового объема водородовоздушной смеси в воздухе:

1 — постоянный состав, 2 — химически равновесная смесь, 3 — $r_D = 90$ см, 4 — $r_D = 9$ см

по модели химически равновесной смеси (линия 2). Отличие наблюдается при $r_D = 9$ см, что согласуется с результатами работы [6].

Для водородовоздушной и ацетиленовоздушной смесей наиболее медленными стадиями процесса установления полного химического равновесия являются реакции образования и распада NO. Наличие NO не оказывает существенного влияния на молекулярную массу и выделившуюся энергию. Расчет профиля давления по кинетическому механизму в предположении постоянства количества N_2 (т. е. без учета реакций, идущих между азотосодержащими соединениями) не приводит к заметному изменению результатов, полученных с использованием полной кинетической схемы. Поэтому реакции с участием азотосодержащих соединений были исключены из схемы реакций.

В работах [6, 7] показано, что для продуктов детонации характерное время установления химического равновесия в подсистеме, где идут только бимолекулярные реакции, много меньше характерного времени установления полного химического равновесия. Таким образом, состав смеси может быть с хорошей степенью точности вычислен термодинамическими методами, если известна молекулярная масса смеси, поскольку бимолекулярные реакции не изменяют общего числа молекул в системе. В работе [16] показано, что количеством тепла, поглощаемым или выделяемым в результате бимолекулярных реакций, можно прене-

бречь. Следовательно, количество перешедшей в тепло химической энергии с большой точностью может быть описано в предположении, что эта величина зависит только от молекулярной массы смеси. Это предположение создает предпосылки для разработки эффективно-го механизма расчета состава продуктов детонации на основе предложенного в [7] уравнения релаксации для молекулярной массы смеси. Для проверки достоверности такого предположения выполнен расчет для случая, когда в смеси продуктов детонации идут только бимолекулярные реакции и тогда молекулярная масса смеси остается постоянной. Результаты расчетов показывают, что все три модели — химически равновесной смеси, смеси постоянного состава и смеси с постоянной молекулярной массой и равновесием по бимолекулярным реакциям — приводят к автомодельному решению, в котором распределение параметров зависит только от безразмерного расстояния r/r_D (см. рис. 4). Последние две модели мало различаются результатами по давлению, т. е. бимолекулярные реакции при изменении термодинамических параметров смеси приводят к изменению ее состава, но мало влияют на химическую составляющую внутренней энергии, а следовательно, и температуру смеси. Поскольку бимолекулярные реакции не изменяют молекулярной массы смеси, эти реакции протекают без изменения параметров уравнения состояния идеального газа — молекулярной массы и температуры. Как показано в [7], характерное время установления химического равновесия в подсистеме бимолекулярных реакций на два порядка меньше времени установления химического равновесия во всех реакциях рекомбинации. Таким образом, если смесь продуктов детонации находится в состоянии, когда полное химическое равновесие отсутствует, а равновесие в подсистеме бимолекулярных реакций имеет место, то для замыкания газодинамических уравнений достаточно соотношения, описывающего изменение молекулярной массы смеси. В качестве такого соотношения в [7] предлагается использовать уравнение

$$\frac{\partial \mu(t)}{\partial t} = - \frac{(\mu(t) - \overline{\mu(t)})}{\Delta t_r},$$

где $\mu(t)$ — молекулярная масса смеси, $\overline{\mu(t)}$ — ее равновесное значение, Δt_r — характерное время установления химического равновесия. Такая модель может найти применение для

топливовоздушных смесей в тех случаях, когда предположение о химическом равновесии не выполняется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Ю. А., Фомин П. А. О расчете равновесных течений химически реагирующих газов // Физика горения и взрыва. — 1982. — Т. 18, № 1. — С. 66–72.
2. Ждан С. А., Феденюк В. И. Параметры равновесного газового потока в стволе детонационной установки // Физика горения и взрыва. — 1982. — Т. 18, № 6. — С. 103–107.
3. Гельфанд Б. Е., Губин С. А., Михалкин В. Н., Шаргатов В. А. Расчет параметров плоских ударных волн в воздухе при детонации газовых смесей // Хим. физика. — 1984. — Т. 3, № 6. — С. 879–884.
4. Борисов А. А., Гельфанд Б. Е., Губин С. А., Одинцов В. В., Шаргатов В. А. Параметры воздушных ударных волн при разных режимах взрывного превращения горючих газовых смесей // Хим. физика. — 1986. — Т. 3, № 5. — С. 435.
5. Borisov A. A., Gubin S. A., Shargatov V. A. Applicability of a chemical-equilibrium model to explosion products // Progress in Astronautics and Aeronautics. — 1991. — V. 134, N 1. — P. 138.
6. Брякина У. Ф., Губин С. А., Тереза А. М., Шаргатов В. А. Определение границы применимости модели химически равновесной смеси к продуктам детонации газовых смесей // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 12. — С. 24.
7. Брякина У. Ф., Шаргатов В. А. Методика расчета характерного времени установления химического равновесия в продуктах детонации // НС МИФИ — 2009: сб. науч. тр. — 2009. — Т. 2. — С. 184.
8. Брякина У. Ф., Губина Т. В., Шаргатов В. А. Достаточное условие применимости модели химически равновесной смеси для описания состояния продуктов взрыва // Хим. физика. — 2011. — Т. 30, № 6. — С. 40–48.
9. JANAF Thermochemical Tables. — Milden: Dow. Chem. Co., 1960–1970.
10. Мейдер Ч. Численное моделирование детонации. — М.: Мир, 1985.
11. Рождественский Б. Л., Яненко Н. Н. Системы квазилинейных уравнений и их приложения к газовой динамике. — М.: Наука, 1978.
12. Gear C. W. Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations. — Prentice-Hall PTR, Upper Saddle River, NJ, 1971.
13. Агафонов Г. Л., Фролов С. М. Расчет пределов детонации газовых водородсодержащих смесей // Физика горения и взрыва. — 1994. — Т. 30, № 1. — С. 92–100.

14. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., et al.** GRI-Mech 3. — Berkeley(CA), 2000. — <http://www.me.berkeley.edu/grimech/>.
15. **Aslam T. D., Powers J. M.** High accuracy shock-fitted computation of unsteady detonation with detailed kinetics // 10th US National Congress on Computational Mechanics Columbus, Ohio, 18 July 2009.
16. **Николаев Ю. А.** Приближенное моделирование, модель кинетики и калорическое уравнение состояния химически реагирующих газовых смесей при высоких температурах // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 1. — С. 6–15.

Поступила в редакцию 25/X 2011 г.
