

## ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ И КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ ДЕТОНАЦИИ ЧЕПМЕИА — ЖУГЕ СМЕСЕЙ МЕТАНА С КИСЛОРОДОМ И АЗОТОМ

Л. Н. Коровин, В. М. Васильев

(Новомосковск)

Интерес к детонации смесей природного газа растет по мере все более широкого распространения этого вида топлива. Однако систематические сведения по данному вопросу в литературе отсутствуют, за исключением данных по взрываемости [1], включающих как собственно детонацию, так и другие физические явления, например дефлаграцию. Совмещение этих явлений дает более широкие концентрационные пределы, чем пределы детонации.

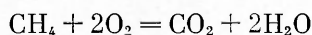
Настоящая работа представляет обобщение результатов исследования детонации смесей метана с кислородом и азотом. Этот состав выбран потому, что метан является основным компонентом природного газа, составляя от 94 до 99% объема в зависимости от месторождения и степени предварительной очистки.

### Область существования режимов самопроизвольной детонации смесей метана с кислородом и азотом

Для графического построения области существования режимов самопроизвольной детонации исследуемых смесей выбрана тройная диаграмма Гиббса — Розебума. Способ построения треугольника (области) взрываемости на этой диаграмме подробно изложен в [1]. Основные результаты получены расчетом на ЭВМ БЭСМ-6 с помощью программы [2]. Используются также расчеты, часть которых опубликована в [3], экспериментальные и расчетные данные из различных источников и некоторые результаты собственных экспериментов, проведенных на установке, описанной в [3]. Все данные брались для начального давления 0,1 МПа и начальной температуры 293 К.

Термин «самопроизвольная детонация» взят из [4] и означает, что детонация в данной смеси развивается в результате самоускорения фронта горения, а не инициирования ударной волной или мощным взрывом, как это делалось в [5, 6]. Под термином «режим» понимается состояние газовой смеси, характеризуемое заданным исходным составом и начальными условиями  $T_0$  и  $p_0$ . На диаграмме рис. 1  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  — мольные доли  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  в исходной смеси, изменяющиеся от 0 до 1.

Для реакции горения метана



коэффициент избытка окислителя

$$\alpha = [\text{O}_2]/2[\text{CH}_4] = Y/2X.$$

На диаграмме проведены линии  $\alpha = 1$  и 0,5, соответствующие отрезкам из вершины  $Y = 0$ ,  $Z = 1$ .

В литературе можно найти данные по концентрационным пределам детонации метановоздушных и метаноокислородных смесей [7], однако их недостаточно для построения границ области самопроизвольной детонации.

Если взять нижний концентрационный предел детонации метаноокислородной смеси [7] с координатами  $X = 0,1$ ,  $Y = 0,9$  и соединить эту точку на диаграмме с точкой пересечения линии воздуха с линией  $\alpha = 1$ , то проведенная условная граница будет параллельна нижней границе треугольника (области) взрываемости смесей метан — кислород — азот [1]. Вправо от линии  $\alpha = 1$  из соображений симметрии граница

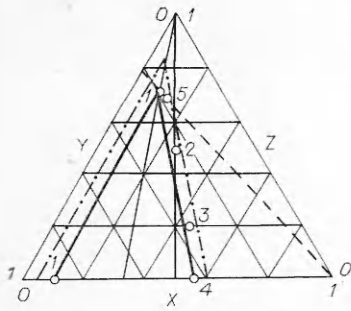


Рис. 1. Трехугольная диаграмма Гиббса — Розебума системы метан — кислород — азот с обозначением областей взрываемости и существования самопроизвольной детонации.

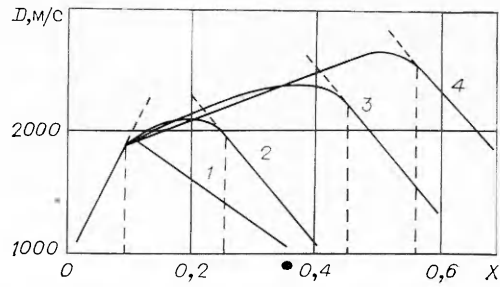


Рис. 2. Зависимости  $D(X)$  для трех сечений диаграммы Гиббса — Розебума. Штриховой линией обозначены точки перехода от детонации к дефлаграционному горению.

также будет параллельна верхней границе области взрываемости, изображенной на рис. 1 штрихпунктирной линией. При этом граница пересечет ось  $X$  в точке 0,56, что соответствует верхнему пределу детонации метано-кислородных смесей [7]. Поскольку других экспериментальных данных, определяющих область существования детонации, в литературе нет, определим ее приближенно, на основании расчета.

Система уравнений, описывающих детонационную волну Чепмена — Жуге, не имеет ограничений по концентрации исходной смеси. Можно вычислить параметры детонации для любой смеси, даже лежащей вне пределов треугольника взрываемости. Эта возможность использована для расчетов параметров детонации по четырем сечениям диаграммы Гиббса — Розебума: при  $Z = 0$  (1), 0,2 (2), 0,5 (3) и по воздушным смесям (4) [2] (рис. 2). В интервале  $X = 0,01 \div 0,09$  все зависимости совпадают. С ростом  $X$  значения  $D$  изменяются медленнее, чем при  $X < 0,1$ . Другими словами, вблизи  $X = 0,1$  все зависимости испытывают излом. Для воздуха (кривая 1) значения  $D$  проходят через максимум при  $X = 0,12$ , для других сечений медленно возрастают, проходят через пологий максимум, а затем резко уменьшаются.

Таким образом, на зависимости  $D(X)$  для всех выбранных сечений диаграммы Гиббса — Розебума при  $Z = \text{const}$  можно выделить два излома — нижний и верхний. Точки на оси  $X$ , соответствующие излому функции  $D(X)$ , можно интерпретировать как концентрационные пределы детонации. Срыв детонации фиксируется в экспериментах [4, 8—10] как резкое изменение скорости распространения фронта горения в точке, соответствующей концентрационному пределу детонации. В пределах области существования детонации — это скорость детонации, вне ее — скорость дефлаграционного горения.

Из [4] известно, что положение концентрационных пределов детонации зависит от способа возбуждения детонационной волны, причем нижний предел стабильнее верхнего. По результатам эксперимента [5], пределы детонации (вызванной взрывом навески твердого ВВ) метано-воздушных смесей таковы: нижний  $X = 0,08$ , верхний  $X = 0,145$ . Однако в экспериментах на проточной установке [3] метановоздушные смеси вообще не детонировали. Это можно объяснить малой энергией начального импульса и близостью к реальной границе области существования детонации. Можно констатировать, что построенная из соображений симметрии эта граница условна, но лежит достаточно близко к реальной, отмеченной на рис. 1 точками, номера которых соответствуют номерам кривых на рис. 2, точка 5 — верхний концентрационный предел детонации метановоздушных смесей [5] лежит вблизи предела взрываемости.

В табл. 1 приведены расчетные значения скорости детонации  $D$ , температуры за фронтом детонационной волны  $T$ , давления  $p$ , скорости

Таблица 1

Группа	X	Y	$\alpha$	D, м/с	T, К	p, МПа	u, м/с	$\rho u^2/2$ , МПа
1	0,095	0,905	4,76	1714	2814	1,714	770	—
	0,1	0,7	3,5	1780	2830	1,88	840	0,84
	0,096	0,404	2,1	1820	2895	1,9	886	—
	0,1	0,3	1,5	1810	2866	1,88	880	0,73
	0,094*	0,188	1,0	1798	2761	1,7	802	—
	0,24	0,26	0,56	2033	2700	2,15	890	1,16
	0,3	0,3	0,5	2125	2830	2,47	1040	1,12
	0,41	0,39	0,48	2366	2825	2,71	1048	—
	0,56	0,44	0,4	2536	2710	2,84	1120	—
	0,15	0,85	2,8	1915	3214	2,26	875	—
2	0,15	0,65	2,17	1930	3205	2,26	950	1,07
	0,15	0,45	1,5	1980	3186	2,23	960	1,04
	0,15	0,35	1,0	1980	3188	2,26	960	1,02
	0,18	0,32	0,89	2090	3267	2,41	953	—
	0,25	0,3	0,6	2140	3100	2,52	1050	1,16
	0,4	0,4	0,5	2425	3198	3,05	1188	1,41
	0,45	0,45	0,5	2390	3188	2,97	1097	1,12
	0,52	0,48	0,46	2631	3187	3,29	1186	—
	0,26	0,74	1,43	2222	3624	2,84	1025	—
	3	0,25	0,6	1,2	2210	3585	2,8	1090
0,27		0,55	1,02	2260	3594	2,72	1050	1,14
0,316		0,484	0,77	2410	3520	3,08	1107	—
0,27		0,5	0,93	2275	3584	2,88	1120	1,36
0,4		0,5	0,62	2550	3624	3,38	1256	1,61
0,46		0,54	0,59	2627	3573	3,46	1205	—
0,33*		0,66	1,0	2396	3741	3,15	1105	1,36
0,2391		0,6	0,92	2391	3737	3,08	1140	—
4	0,35	0,6	0,92	2430	3716	3,13	1160	1,39
	0,4	0,6	0,75	2538	3743	3,39	1172	—

потока  $u$  и динамического давления  $\rho u^2/2$  для различных составов исходных смесей. Все значения сведены в четыре группы по принципу приближительного равенства температур. Звездочкой отмечены стехиометрические составы метан — воздух [2] и метан — кислород, для которого приведены результаты, полученные расчетом по двум независимым программам [2, 3]. Из данных первой группы следует, что определенную выше условную границу можно интерпретировать как изотерму с характерной температурой 2800 К. Реальные границы области существования детонации, по-видимому, лежат на более низких изотермах: нижняя приблизительно на 2700 К, а верхняя на 2650 К. Разница столь незначительна (3—4%), что ее невозможно учесть при графическом построении границы. Другие группы данных табл. 1 также можно пред-

ставить изотермами с характерными температурами 3200, 3600 и 3760 К.

Таким образом, область существования детонации можно охарактеризовать как область в пространстве концентраций исходных компонентов смеси, ограниченную линией, являющейся геометрическим местом точек, соответствующих составам с минимальной температурой самопроизвольной детона-

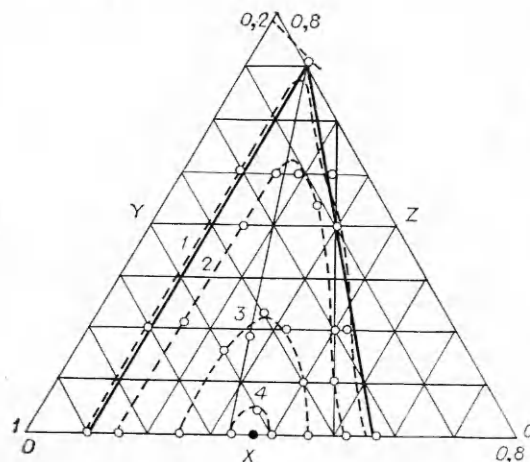


Рис. 3. Часть диаграммы Гиббса — Розебума, на которой представлены изотермы детонации.  
T, К: 1 — 288, 2 — 3200, 3 — 3600, 4 — 3730 К.

Таблица 2

Параметр	$k_0$	$k_1$	$k_2$	$\varepsilon$	Ограничения области применения	
					по максимуму функции	по значениям аргументов
$T^*$	17,6	0,3	0,5	1,0	$< 11,8$	$\alpha \geq 1$ :
$p^*$	62,2	0,58	0,38	1,4	$< 33$	$X_1 = 0,1 \div 0,33$ ,
$D$ , м/с	3370	0,28	0,15	0,7	$< 2600$	$X_2 = 1$ ; $\alpha < 1$ :
$u$ , м/с	1720	0,32	0,2	1,0	$< 1300$	$X_1 = 0,1 \div 0,5$ ,
$\rho u^2/2$ , МПа	2,9	0,58	0,48	2,8	$< 1,5$	$X_2 = \alpha$

ции. Эту линию иначе можно назвать минимальной изотермой самопроизвольной детонации. Для любого другого параметра ( $D$ ,  $p$ ,  $u$ ,  $\rho u^2/2$ ) изолинии не совпадают с границами этой области в целом и даже с отдельными ее частями.

На рис. 3 изображена область существования детонации, в пределах которой построены изотермы из табл. 1. Видно, что излом изотерм не совпадает с линией  $\alpha = 1$ . Это связано с тем, что максимум температуры для любого сечения диаграммы Гиббса — Розебума смещен в сторону избытка горючего и находится в интервале  $0,88 < \alpha < 0,93$ . Темная точка на рис. 3 показывает положение  $T_{\max} = 3760$  К.

#### Критерий оценки величины параметров детонации по составу исходной смеси

Справочные материалы по детонации газовых смесей в литературе отсутствуют. Не всегда имеется возможность проводить довольно громоздкие расчеты или пользоваться большими ЭВМ. Известные газодинамические уравнения [13, 14], позволяющие оценить величину параметров детонации с достаточной точностью, требуют вспомогательных таблиц и определенного опыта их использования. Так, для получения точности в 10—15% необходимо оценить величину показателя адиабаты, средней молекулярной массы и средней теплоемкости смеси по интервалу температур с точностью не ниже 5%.

Своевременным представляется предложение простого формального критерия, с достаточной точностью позволяющего оценить величину основных параметров детонации метановых смесей. Критерий найдем путем аппроксимации на ЭВМ по специальной программе значений параметров детонации, полученных расчетом по точкам, каждая из которых соответствует конкретному составу исходной смеси при заданных начальных условиях. Аппроксимацию проводили по 20—30 значениям каждого параметра. Для критерия выбрана достаточно простая степенная форма

$$M = k_0 X_1^{k_1} X_2^{k_2},$$

где  $M$  —  $T^*$ ,  $p^*$ ,  $D$ ,  $u$ ,  $\rho u^2/2$ ;  $k_0$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  — коэффициенты аппроксимации;  $X_1$  и  $X_2$  —  $X$  и  $\alpha$  соответственно. Безразмерные температура  $T^* = (T/T_0) - 1$  и давление  $p^* = (p/p_0) - 1$  приняты для придания чисто формальному критерию некоторого физического смысла: при  $X_1$  и  $X_2 = 0$  они принимают начальные значения  $T_0$  и  $p_0$ . Для каждого параметра определена относительная среднеквадратичная ошибка аппроксимации  $\varepsilon$  по всем принятым к расчету значениям. Формальный характер критерия  $M$  вынуждает в конкретном приложении к каждому параметру ограничивать область его применения. Для  $D$ ,  $u$  и  $\rho u^2/2$  использованный прием обезразмеривания не имеет смысла, так как у них есть начальные значения, равные нулю. Поэтому  $k_0$  в критериальном уравнении приобретает размерность того параметра, к которому применяется критерий  $M$ .

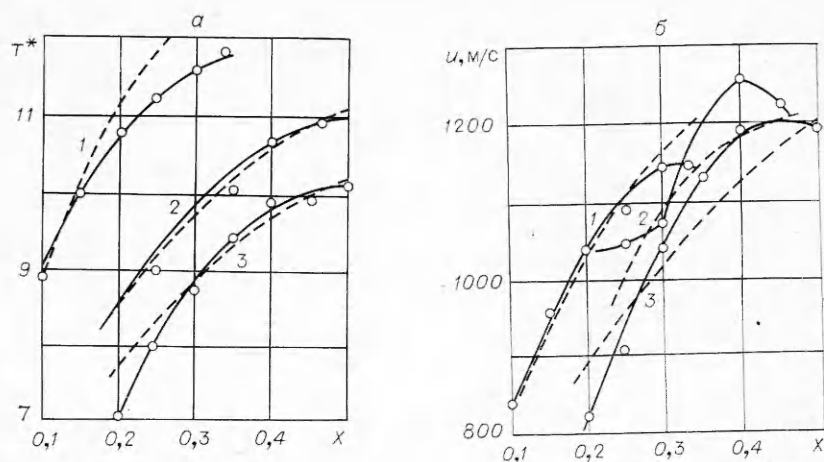


Рис. 4. Зависимости  $T^* = T^*(X)$  (а) и  $u = u(X)$  (б) для  $\alpha = 1; 0,6; 0,5$  (кривые 1—3 соответственно).

В табл. 2 сведены значения коэффициентов аппроксимации, величина ошибки и ограничения области применения критерия  $M$ . Для наглядности на рис. 4 приведены зависимости  $T^*$  и  $u$  от  $X$ . Точки — значения параметров, использованные для аппроксимации, штриховой линией обозначены кривые, полученные для  $M$  в применении к данному параметру при тех же значениях  $X$  и  $\alpha$ .

#### Обсуждение результатов

В табл. 3 приведены все известные значения параметров детонации смесей метана с кислородом и азотом со ссылкой на источник. Для сравнения приведены результаты данной работы. Стехиометрическая смесь метана с кислородом исследована наиболее полно. Известные экспериментальные результаты, отмеченные звездочкой, хорошо согласуются с результатами данной работы. Всего в таблице десять точек, причем шесть из них относятся к смесям метан — кислород. Этого недостаточно для приведения результатов в систему, что и вызвало постановку данной работы. Разброс в значениях температуры детонации объясняется тем, что авторы пользовались для ее вычисления ненадежными термодинамическими данными. Этот факт отмечался в [12—14]. Проведены также контрольные расчеты параметров детонации газовой смеси, составленной из реальных газов: природного газа, воздуха и технического кислорода. Состав природного газа, принятого для расчета: метан — 96,69%, этан — 1,07%, пропан — 0,33%, бутан + изобутан — 0,11%, азот — 1,77% и диоксид углерода — 0,03%. Состав воздуха брался тот же, что и в [2], включая диоксид углерода, аргон и водяной пар. Состав технического кислорода принимался с минимально допустимым содержанием основного продукта — 96%, остальное азот.

Параметры детонации этой смеси чрезвычайно близки к приведенным в данной работе результатам. Объясняется это тем, что увеличение концентрации балластных компонентов в смеси реальных газов компенсируется небольшим количеством гомологов метана, имеющих более высокую теплоту сгорания. При этом состав и соотношение продуктов детонации практически не меняются. Удаление из природного газа гомологов приводит к частичному удалению из него инертных. Так, в очищенном природном газе уже 98,8% метана и лишь 1,2% инертных. Теплотворная способность неочищенного природного газа 7970 ккал/м<sup>3</sup>, что соответствует чистому метану, а у очищенного примерно на 1% меньше в соответствии с концентрацией в нем метана. Таким образом, природный газ при расчетах детонации можно принимать за чистый метан, при этом ошибка не превысит 1%.

Таблица 3

X	Y	$\alpha$	D, м/с	T, К	p, МПа	Источник
0,09	0,18	1	1803	2786	1,72	[4]
0,094	0,1888	1	1800	2761	1,7	
0,112	0,888	4	— 1793	— 2964	2,16* 2,0	[8]
0,12	0,183	0,76	1800* 1827	— 2700	— 1,73	[5]
0,2	0,8	2	2067 2075	— 3500	2,56* 2,6	[8, 11]
0,2	0,3	0,75	1880 2097	— 3984	— 2,1	[9, 10]
0,25	0,75	1,5	2150 2046 2222	3840 — 3624	2,3 — 2,83	[9] [11]
0,333	0,667	1	2146 2322* 2220 2392* 2322 2396 2391	— — 4080 3726 — 3741 3737	— — 2,74 2,94 3,04* 3,15 3,08	[9, 10] [9, 10] [14] [11] [8]
0,4	0,6	0,75	2470* 2531 2538	— — 3743	— — 3,4	[9, 10] [11]
0,5	0,5	0,5	— 2528* 2637 2642	— — — 3378	3,33* — — 3,4	[8] [9, 10] [11]

Сформулируем выводы выполненного исследования.

1. Проведены расчеты параметров детонационной волны Чепмена — Жуке для смесей метан — кислород — азот различного исходного состава. Обнаружена корреляция между определенными экспериментально концентрационными пределами детонации метановоздушных и метано-кислородных смесей с изломами на расчетной зависимости  $D(X)$ . По этой корреляции построена граница области самопроизвольной детонации исследуемых смесей, хорошо согласующаяся с изотермой 2800 К. Конфигурация области самопроизвольной детонации в пространстве концентраций компонентов исходной смеси оказалась подобной известной области взрываемости.

2. Предложен простой формальный критерий для оценки величины параметров детонации исследуемых смесей, полученный аппроксимацией результатов точного расчета как функции двух переменных: концентрации метана в исходной смеси и коэффициента избытка окислителя.

3. Показана возможность применения полученных результатов к смесям реальных газов, включающих природный газ, технический кислород и воздух.

Поступила в редакцию 10/II 1983,  
после доработки — 25/XI 1983



## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Розловский. Основы техники безопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980.
2. В. М. Васильев, А. И. Вольперт и др. ФГВ, 1980, 16, 3, 127.
3. Л. И. Коровин, С. А. Лосев и др. ФГВ, 1981, 17, 3, 68.
4. Е. С. Щетинков. Физика горения газов. М.: Наука, 1965.
5. P. Wolanski, C. W. Kaufmann e. a. 18-th Symp. (Intern.) on Combust. Waterloo, Aug. 17—22, 1980. Pittsburg, Pa., 1981.
6. С. И. Когарко. ЖТФ, 1958, 28, 9, 2072.
7. И. И. Стрижевский, В. Ф. Заказнов. Промышленные огнепреградители. М.: Химия, 1974.
8. А. Соколик. Горение и детонация в газах. М.—Л.: Гостехиздат, 1934.
9. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
10. В. Иост. Взрывы и горение в газах. М.: ИЛ, 1952.
11. Г. В. Баженова, Л. Г. Гвоздева и др. Ударные волны в реальных газах. М.: Наука, 1968.
12. Р. И. Солоухин. Ударные волны и детонация в газах. М.: Физматгиз, 1963.
13. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанец. Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1955.
14. Ф. А. Баум, К. П. Шехтер, Б. И. Станюкович. Физика взрыва. М.: Физматгиз, 1959.

## КВАЗИОДНОМЕРНЫЙ РАСЧЕТ ДЕТОНАЦИИ В КАНАЛЕ ПЕРЕМЕННОГО СЕЧЕНИЯ

С. А. Ждан, Е. С. Прохоров

(Новосибирск)

Изучению пересжатых детонационных волн (ДВ) посвящены работы [1—3]. Согласно [3], пересжатые ДВ могут служить источником импульсных потоков газа с параметрами, которые заметно превышают параметры, реализующиеся в стационарной ДВ. Этим и определяется область их возможного использования в приложениях. Конструктивно просто получать пересжатые ДВ изменением сечения трубы. Так, в [4, 5] в сужающемся плоском канале и круглой трубе экспериментально исследованы пересжатые волны при нерегулярном отражении ДВ. Расчеты параметров нестационарного реагирующего потока за ДВ, движущейся в канале постоянного сечения, проведены в [6].

В данной работе в квазиодномерном приближении численно исследовано нестационарное течение за пересжатой ДВ, распространяющейся в канале переменного сечения. Основанием для применимости такого приближения является факт хорошего согласования результатов одномерных расчетов и эксперимента по параметрам ударных волн в конических сужающихся каналах [7].

В дальнейшем приняты следующие обозначения:  $p$ ,  $\rho$ ,  $u$ ,  $T$ ,  $\mu$ ,  $U$  — давление, плотность, массовая скорость, температура, молекулярная масса, полная внутренняя энергия (с учетом потенциальной химической энергии продуктов детонации) соответственно;  $\gamma$  — эффективное значение показателя адиабаты;  $\mu_{\max}$ ,  $\mu_{\min}$  — молекулярные массы в предельно рекомбинированном и условно диссоциированном состояниях;  $k$  — константа равновесия;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $E$  — средняя энергия диссоциации продуктов реакции; параметры реагирующей смеси в начальном состоянии обозначаются индексом 0, а в точке Чепмена — Жуге с индексом \*;  $d = 4S/\gamma$ .  $S$ ,  $\chi$  — гидравлический диаметр, площадь и периметр поперечного сечения трубы соответственно;  $\tau$  — сила, действующая на единицу боковой поверхности со стороны газа;  $q$  — плотность теплового потока через стенки трубы;  $D$  — скорость детонации;  $\alpha = D/D_*$  — степень пересжатия;  $U_p$ ,  $\dot{U}_p$  — частные производные внутренней энергии по давлению и плотности;  $c = \sqrt{(p/\rho^2 - U_p)/U_p}$  — равновесная скорость звука.