

ДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗ-ГАЗА

А. А. Васильев

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

Представлены результаты измерений параметров горения и детонации смесей синтез-газа с кислородом и воздухом при варьировании в широких диапазонах соотношений между оксидом углерода и водородом и между топливными компонентами и окислителем. Определены значения критической энергии инициирования детонации.

Ключевые слова: горение, детонация, синтез-газ, инициирование, критическая энергия.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время синтез-газ (смесь оксида углерода и водорода, вообще говоря — с произвольным соотношением между компонентами) попал в поле зрения исследователей в связи с его возможным широким использованием вместо традиционных топлив. Синтез-газ может эффективно использоваться в энергетике для получения тепла и электроэнергии в газотурбинных и парогазовых установках, а также в новых топливных элементах. В химических производствах очищенный синтез-газ используется для получения моторных топлив, метанолов и других веществ. Интерес представляет задача использования синтез-газа в качестве топлива в импульсных детонационных аппаратах как традиционного назначения, например в установках детонационного напыления или установках для импульсной очистки технологического оборудования от пылевых отложений, так и при создании детонационного реактивного двигателя [1].

Использование синтез-газа в энергетике и химических производствах предполагает крупномасштабное производство по его получению, хранению и транспортированию. Работа с синтез-газом, как и с любым горючим газом, способным при аварийных ситуациях образовывать облака взрывчатой смеси с воздухом, требует особых мер безопасности, препятствующих прежде всего воспламенению таких обла-

ков и тем более инициированию детонационного режима сгорания смеси. Потому прогнозные оценки условий инициирования синтез-газа при широком варьировании параметров смеси, а также параметров горения и детонации синтез-газа являются весьма актуальными, имеющими важное практическое значение.

МОНО- И МНОГОТОПЛИВНЫЕ СИСТЕМЫ

В более широком смысле синтез-газ (смесь СО и Н₂) относится к классу смесевых многотопливных систем: это газовые и гетерогенные системы, в состав которых входит два или более индивидуальных топливных компонента. В отличие от монотопливных смесей, для которых выполнено большинство исследований кинетики, горения и детонации, для многотопливных смесей многие вопросы требуют дополнительного анализа и исследований, а зачастую и пересмотра некоторых традиционных представлений (базирующихся на монотопливных системах). Например, в [2–5] было установлено, что при определении задержки воспламенения многотопливных систем необходимо отказаться от постоянства коэффициентов в формуле Аррениуса для «обобщенной» реакции (модель осредненной кинетики). В этом случае время индукции определяется соотношением

$$\tau = \frac{A \exp(E/RT)}{[f]^{k_1} [o]^{k_2} [in]^{k_3}}. \quad (1)$$

Здесь E — энергия активации «лимитирующей» реакции индукционного периода, R — универсальная газовая постоянная, T — температура смеси в зоне индукции, в квадратных скобках — концентрация компонентов смеси (f — топливо, o — окислитель, in — инертная добавка), A и k_i — коэффициенты. Более

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-01-00129, 06-08-00761), Ведущей научной школы «Механика ударных волн и детонационных процессов» под руководством академика В. М. Титова, в рамках проекта ИГиЛ СО РАН в программе Президиума РАН «Фундаментальные проблемы энергетики: Экологически чистая энергетика на основе альтернативных энергоносителей».

того, лучшее согласование расчетных и экспериментальных величин получается в случае, когда $[f]$ представляет алгебраическую сумму концентраций топливных компонентов многотопливной системы, поскольку при этом исчезает нефизическое стремление τ к бесконечности при переходе к монотопливной смеси.

В рамках модели детальной кинетики применительно к синтез-газу необходимо решать систему уравнений, которая представляет собой «полную» схему превращения углеводородных топлив в продукты реакции и содержит несколько сотен прямых и обратных реакций. В идеале после численного решения подобной системы можно найти период индукции смеси, определив его, например, по максимальной скорости нарастания температуры. Повторив расчет для нескольких характерных концентраций добавляемого в систему второго топлива или промотора, можно проанализировать характер изменения τ . В дальнейшем полученные расчетные значения τ можно использовать напрямую либо представить в виде формулы Аррениуса (1).

К сожалению, неопределенность коэффициентов для скоростей элементарных реакций в области параметров, типичных для процессов горения и детонации, позволяет проанализировать лишь качественное изменение профилей концентраций важнейших для периода индукции веществ без каких-либо гарантий их количественного соответствия экспериментальным зависимостям. Как правило, такие коэффициенты определяются по различным экспериментальным данным для диапазонов параметров, достаточно далеких от детонационных, а затем экстраполируются с той или иной степенью точности на детонационные условия. Подтверждение невысокой точности расчетных схем «детальной» кинетики для описания двухтопливных систем можно найти, например, в работах [2, 3]. В [2] задержки воспламенения для системы метан — кислород с добавками водорода ($\text{CH}_4\text{—H}_2\text{—O}_2$), рассчитанные по полной кинетической схеме элементарных реакций, примерно вдвое отличаются от экспериментальных значений. В [3] кинетические расчеты по известным схемам детального окисления оксида углерода в присутствии углеводородных добавок ($\text{CO—C}_x\text{H}_y\text{—воздух}$) качественно подтвердили эффект уменьшения зоны реакции при увеличении концентрации добавляемого вещества C_xH_y , в количествен-

ном же отношении расчетные результаты заметно отличаются от экспериментальных.

В данной работе идеи [2–5] (отказ от постоянства коэффициентов A и E в формуле Аррениуса типа (1) при изменении соотношения между топливными компонентами, условия согласования задержки воспламенения со значениями τ индивидуальных топлив при асимптотическом стремлении их концентраций к нулю) применены для определения параметров горения и детонации синтез-газа. Дополнительная трудность в решении поставленной задачи связана с отсутствием набора коэффициентов формулы Аррениуса на одной из границ концентрационного диапазона двухтопливной системы — для чистой смеси CO—O_2 , когда в системе полностью отсутствует водород. Слабая исследованность детонации в системе CO—кислород и тем более CO—воздух в первую очередь связана с большими экспериментальными трудностями при возбуждении детонационного процесса в этой смеси: лишь при добавлении водорода (несколько процентов) эти эксперименты удается провести в лабораторных условиях.

ПАРАМЕТРЫ ГОРЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ. ОБСУЖДЕНИЕ

В работе представлены некоторые данные о параметрах горения и детонации смесей синтез-газа с кислородом и воздухом при широком варьировании соотношения как между топливными компонентами CO и H_2 , так и между топливом и окислителем (вместе с данными для индивидуальных топлив). Наряду с традиционными параметрами (скорость, энерговыделение, давление, температура) приведены значения критической энергии инициирования детонации. Расчетные данные получены с помощью компьютерной программы «Безопасность», основой которой служат теоретические модели инициирования детонации и воспламенения смесей [6]. Отдельные численные результаты для топливно-кислородных и топливно-воздушных смесей при различных соотношениях CO/H_2 представлены в таблице. Данные соответствуют начальному давлению $p_0 = 1.0$ атм и температуре $T_0 = 298$ К, термином «воздух» обозначена смесь $\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$.

В таблице и на рисунках индекс d соответствует параметрам детонации, v — мгновенному взрыву в бомбе при $v = \text{const}$, p — горению

Смесь	D_0 , м/с	p_d , атм	T_d , К	p_v , атм	T_v , К	T_p , К	p_{df} , атм	T_{df} , К	E_3 , Дж
$2\text{CO} + \text{O}_2$ (стех.)	1 798.4	18.48	3 523	9.45	3 358	2 976	0.49	2 852	3 777
$\text{CO} + \text{O}_2$	1 753.6	17.98	3 410	9.2	3 248	2 893	0.49	2 758	1 817
$\text{CO} + 3\text{O}_2$	1 589.2	15.02	2 810	7.72	2 611	2 245	0.47	2 038	25 500
$\text{CO} + 9\text{O}_2$	1 192.5	8.42	1 561	4.45	1 396	1 160	0.48	1 017	$3.57 \cdot 10^{11}$
$4\text{CO} + \text{O}_2$	1 802.8	18.17	3 458	9.3	3 282	2 898	0.49	2 758	17 080
$9\text{CO} + \text{O}_2$	1 618.3	13.83	2 623	7.15	2 367	1 963	0.47	1 745	$6.35 \cdot 10^7$
$2\text{CO} + \text{O}_2$	1 798.4	18.48	3 523	9.45	3 358	2 976	0.49	2 852	3 777
$1.6\text{CO} + \text{O}_2 + 0.4\text{H}_2$	1 904.6	18.3	3 501	9.36	3 340	2 962	0.49	2 840	765
$1.2\text{CO} + \text{O}_2 + 0.8\text{H}_2$	2 048.8	18.33	3 530	9.37	3 365	2 980	0.49	2 856	162
$\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$	2 135.9	18.37	3 550	9.39	3 383	2 993	0.49	2 867	80
$0.8\text{CO} + \text{O}_2 + 1.2\text{H}_2$	2 235.5	18.43	3 573	9.42	3 404	3 008	0.49	2 880	42
$0.4\text{CO} + \text{O}_2 + 1.6\text{H}_2$	2 485	18.59	3 624	9.5	3 453	3 042	0.49	2 911	14
$\text{CO} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2$	2 836.7	18.79	3 682	9.59	3 504	3 079	0.49	2 945	6
$2\text{CO} + \text{O}_2$	1 798.4	18.48	3 523	9.45	3 358	2 976	0.49	2 852	3 777
$2\text{CO} + \text{O}_2 + 0.1\text{H}_2$	1 879.8	18.33	3 500	9.37	3 338	2 960	0.49	2 837	1 623
$2\text{CO} + \text{O}_2 + 0.25\text{H}_2$	2 041.7	18.26	3 503	9.34	3 334	2 950	0.49	2 820	612
$2\text{CO} + \text{O}_2 + 0.5\text{H}_2$	2 381.1	17.08	3 261	8.75	3 054	2 645	0.48	2 449	958
$2\text{CO} + \text{O}_2 + 0.75\text{H}_2$	2 707.1	12.02	2 260	6.22	2 024	1 650	0.46	1 440	$1.01 \cdot 10^6$
$2\text{CO} + \text{воздух}$	1 670.6	15.49	2 864	7.96	2 699	2 383	0.48	2 232	$2.60 \cdot 10^7$
$1.9\text{CO} + \text{воздух} + 0.1\text{H}_2$	1 679.3	15.44	2 856	7.94	2 692	2 378	0.48	2 227	$1.83 \cdot 10^7$
$1.8\text{CO} + \text{воздух} + 0.2\text{H}_2$	1 690	15.43	2 855	7.93	2 690	2 376	0.48	2 224	$1.24 \cdot 10^7$
$\text{CO} + \text{воздух} + \text{H}_2$	1 793.1	15.4	2 872	7.92	2 698	2 369	0.48	2 205	$4.19 \cdot 10^5$
$2\text{H}_2 + \text{воздух}$	1 969.3	15.58	2 945	8	2 749	2 380	0.48	2 186	3 360

при $p = \text{const}$, df — дефлаграции с максимальной скоростью.

На рис. 1 представлены данные для стехиометрических смесей $2\alpha\text{CO} + 2(1-\alpha)\text{H}_2 + \text{O}_2$ ($\alpha = 0 \div 1$): a — скорость детонационной волны D_0 ; b — энергосодержание Q при различных режимах сгорания; v — давление p (индекс 2 соответствует давлению за ударной волной, распространяющейся со скоростью детонации); z — температура T (индексы 2 и 3 соответствуют состояниям химпика детонационной волны за падающей и отраженной ударными волнами). По оси абсцисс отложена молярная концентрация CO в исходной смеси $2\alpha\text{CO} + 2(1-\alpha)\text{H}_2 + \text{O}_2$: $C_f = 2\alpha/[2\alpha + 2(1-\alpha) + 1] = 2\alpha/3$. Значения меняются от нуля до $2/3$ при изменении α от нуля до 1. Данные рис. 1 соответ-

ствуют второму абзацу таблицы. Видно, что при соединении двух стехиометрических смесей $2\text{CO} + \text{O}_2$ и $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в зависимости от их соотношения скорость детонации и энергосодержание меняются достаточно заметно, в то время как давление и температура изменяются незначительно. Горизонтальная штриховая линия на рис. 1, b соответствует стандартному значению энергосодержания тротилового заряда, вертикальная штриховая линия $C_f = 0.667$ на рис. 1, a – z соответствует стехиометрической смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$.

На рис. 2 аналогичные параметры представлены для смеси синтез-газа с кислородом $2\text{CO} + \text{O}_2 + \alpha\text{H}_2$, когда только одна индивидуальная смесь является стехиометрической (в данном случае — $2\text{CO} + \text{O}_2$) при общем

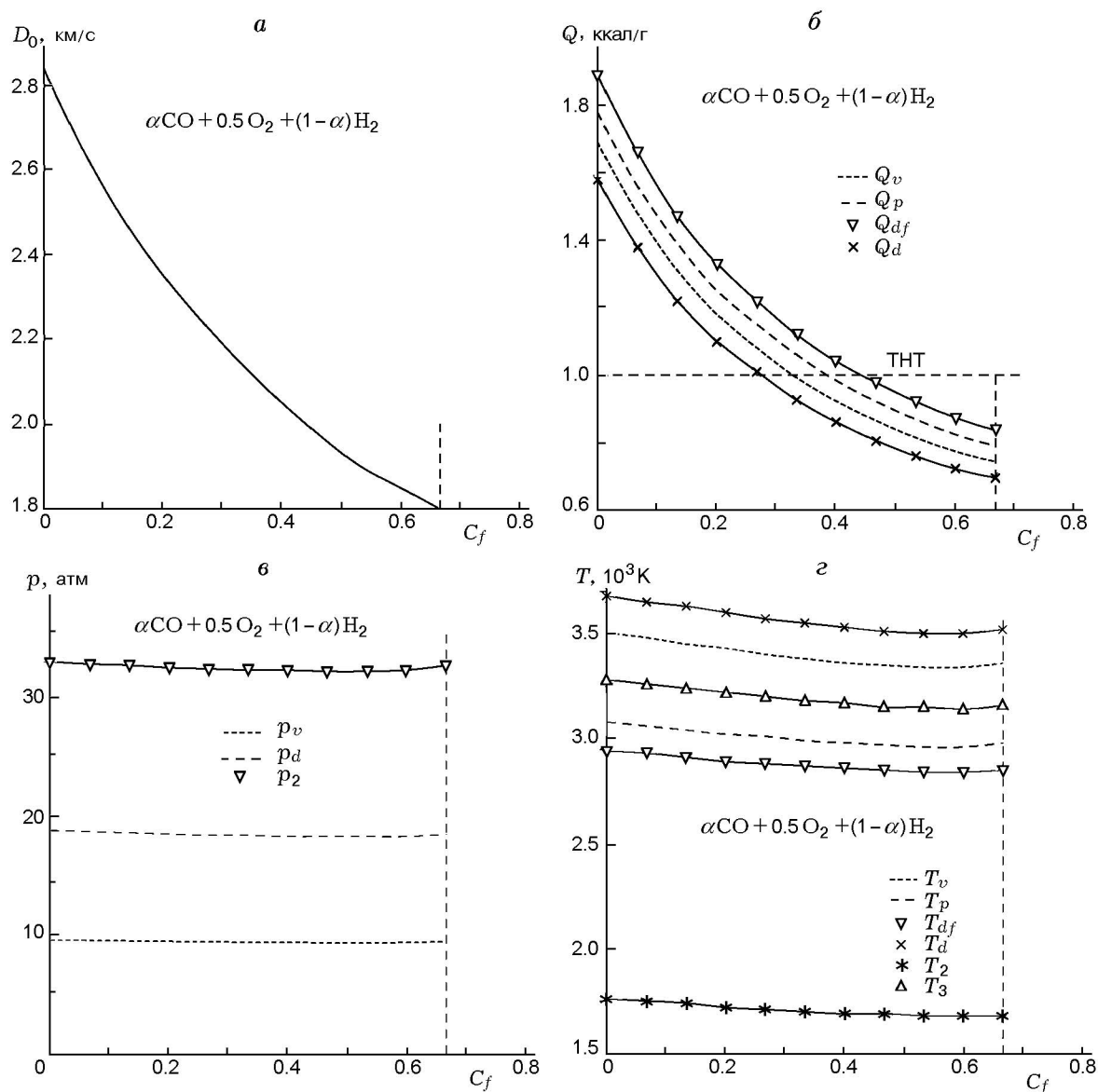


Рис. 1. Зависимости скорости детонации (а), энерговыделения (б), давления (в) и температуры (г) в смесях синтез-газа с кислородом от молярной концентрации оксида углерода при стехиометрическом соотношении CO и H₂ с O₂

показателе стехиометрии двухтопливной смеси, отличным от единицы. В этом случае $C_f = 2/(3 + \alpha)$, причем α меняется от нуля до значения, близкого к верхнему концентрационному пределу для водородно-кислородных смесей. Видно, что для таких составов давление и температура меняются уже более заметно. Это обусловлено отклонением от стехиометрии, когда при сдвиге состава к концентрационным пределам заметно уменьшаются значения газодинамических параметров продуктов реакции. Числовые данные этой серии соответствуют

третьему абзацу таблицы.

Для полноты информации в первом абзаце таблицы приведены данные для смесей CO—O₂ при различном соотношении компонентов, а в четвертом — аналогичные данные для воздушных смесей. Видно, что при замене кислорода воздухом резко возрастают значения критической энергии инициирования.

С помощью модернизированных формул Аррениуса для двухтопливной системы синтез-газа с кислородом [4] были рассчитаны размеры ячеек многофронтной детонации и кри-

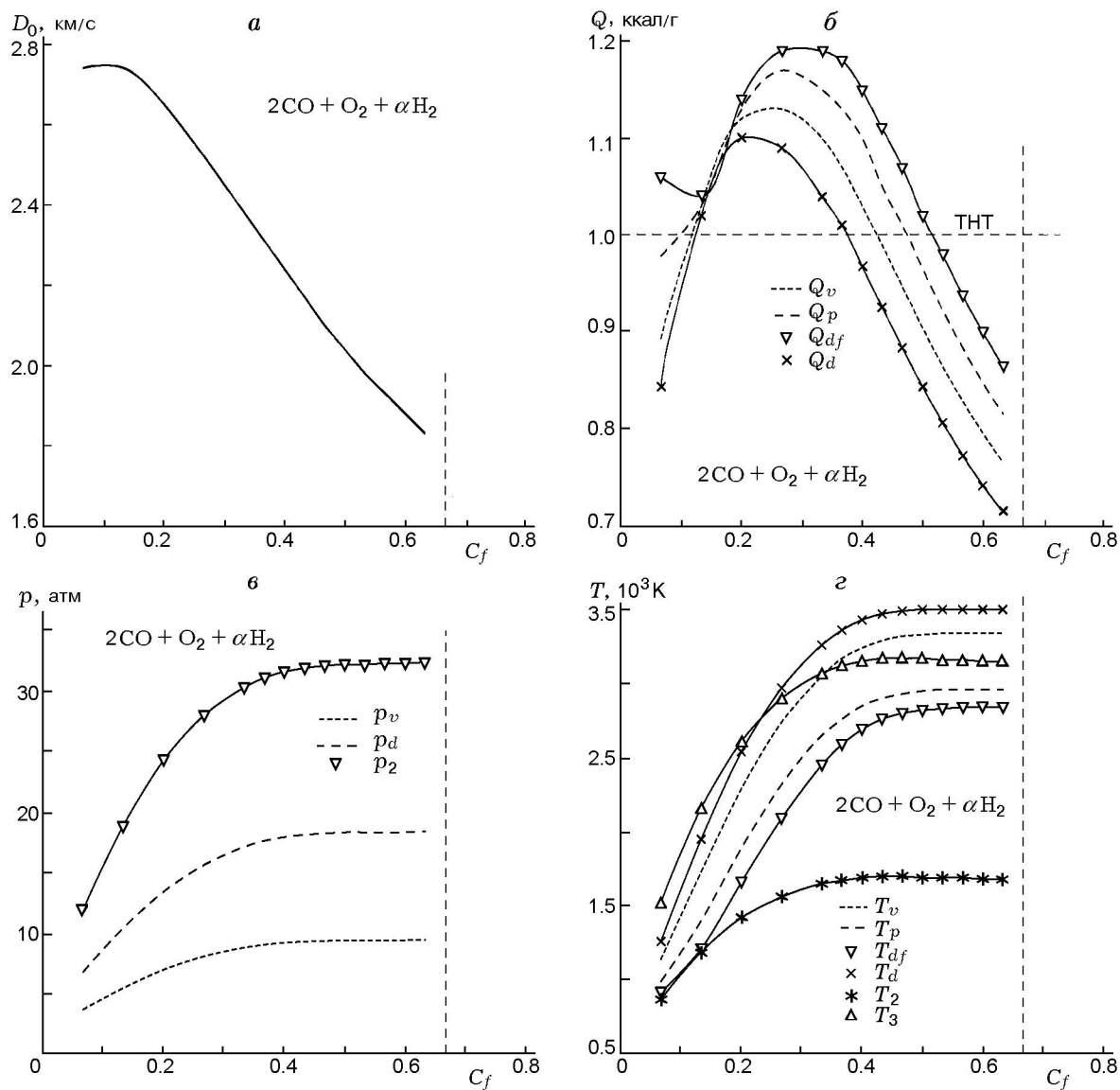


Рис. 2. Зависимости скорости детонации (а), энерговыделения (б), давления (в) и температуры (г) в смесях синтез-газа с кислородом от молярной концентрации оксида углерода при нестехиометрическом соотношении CO и H₂ с O₂

тические энергии инициирования для плоской, цилиндрической и сферической симметрии волны. Следует еще раз подчеркнуть, что для расчетов размера ячейки и энергий инициирования необходимы надежные данные о кинетике индукционного периода в области температур и давлений (плотностей), характерных для процессов горения и детонации. На рис. 3, а, б приведены энергии инициирования сферической детонации для отдельных рассмотренных выше смесей. Данные рисунки подтверждают, что водород и оксид углерода представляют собой индивидуальные топлива с сильно разли-

чающейся чувствительностью: при изменении их относительной концентрации размер детонационной ячейки меняется в несколько раз, а энергия инициирования детонации — на порядки (рис. 3, а — три порядка для топливно-кислородных смесей). Потому водород и является эффективным промотором для оксида углерода.

К сожалению, существует огромный дефицит экспериментальных данных об условиях возбуждения детонации в синтез-газе при широком варьировании исходных параметров, потому в качестве опорной точки можно взять

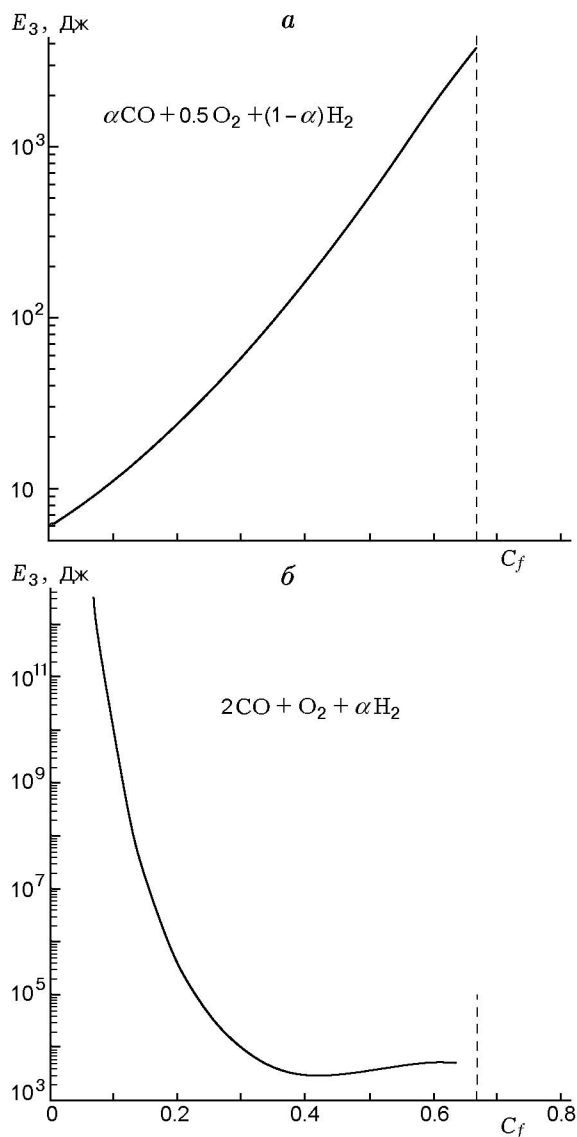


Рис. 3. Зависимость критической энергии инициирования сферической детонации в смесях синтез-газа с кислородом от молярной концентрации оксида углерода при стехиометрическом (а) и нестехиометрическом (б) соотношении CO и H₂ с O₂

лишь данные для чисто водородной смеси и уже от них прогнозировать параметры синтез-газа. Подобные данные для водородных смесей приведены в [6], там же показано хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных по большинству параметров детонации для топливно-кислородных и топливно-воздушных смесей. В данной статье приведены лишь два графика, иллюстрирующие степень соответствия расчетных и экспериментальных

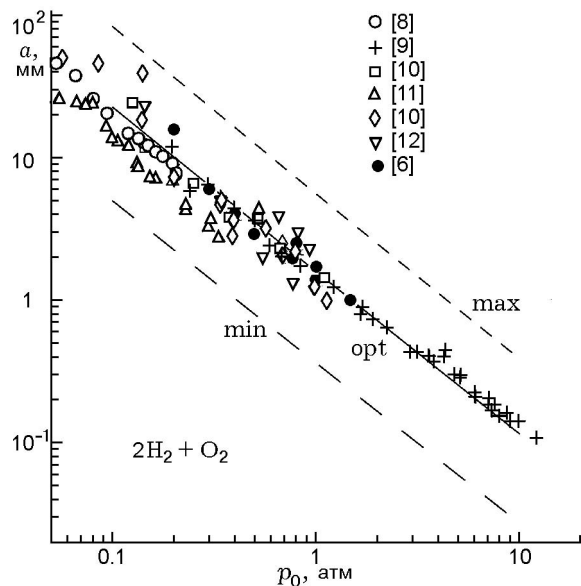


Рис. 4. Зависимость размера ячейки детонационной волны от начального давления для стехиометрической водородно-кислородной смеси

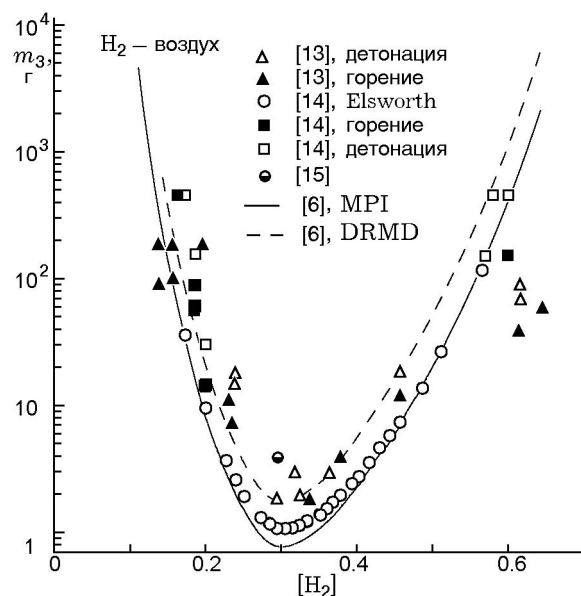


Рис. 5. Зависимость критической массы тротилового заряда для инициирования сферической детонационной волны в различных водородно-воздушных смесях от молярной концентрации H₂ в смеси:

MPI — модель многоточечного инициирования [6], DRMD — модель дифракционного инициирования [6]

данных, — для размера ячейки (рис. 4) и критической массы тротилового заряда для инициирования сферической детонации (рис. 5). На рис. 4 линия «орт» соответствует «оптимальному» набору коэффициентов формулы Аррениуса, этому же набору соответствуют кривые на рис. 5, где приведены результаты расчета по модели многоточечного инициирования (сплошная линия) [6] и по модели дифракционного инициирования (штриховая) [6]. На рис. 4, 5 символами отмечены экспериментальные данные различных авторов, видно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных величин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в статье данные могут быть рекомендованы для оценки взрывоопасности синтез-газа в широком диапазоне изменения его компонентов. Разбавление топливно-кислородных смесей азотом и переход к воздушным смесям проявляется для синтез-газа подобно другим топливам — снижение скорости, температуры, давления, увеличение критической энергии инициирования и т. д., несмотря на особенности кинетического механизма индукционной стадии реакции (чисто цепной для водорода и существенно более сложной для углеводородных топлив).

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Ю. А., Васильев А. А., Ульяницкий В. Ю. Газовая детонация и ее применение в технике и технологиях (обзор) // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 4. С. 22–54.
2. Cheng R. K., Oppenheim A. K. Autoignition in methane-hydrogen mixtures // Combust. Flame. 1984. V. 58. P. 125–139.
3. Austin J. M., Shepherd J. E. Carbon monoxide detonations // 17th Intern. Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems, July 25–30, 1999, Heidelberg, Germany. CD ISBN 3-932217-01-2. Universitat Heidelberg, IWR.
4. Vasil'ev A. A. Determination of induction time in multi-fuels systems // Proc. of the Third Asia-Pacific Conf. on Combustion (ASPACC-2001). Seoul National Univ., Seoul, Korea, 2001. P. 493–496.
5. Vasil'ev A. A., Magzumov A. E., Kirillov I. A., Rusanov V. D. Induction time in multi-fuels system. Effect of small additives of ozone and hydrogen-peroxide on hydrogen-air detonation // J. Phys. IV France. 2002. V. 12. EDP Sciences, Les Ulis. P. 353–361.
6. Васильев А. А. Околокритические режимы газовой детонации: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 1995.
7. Васильев А. А. Дифракционная оценка критической энергии инициирования газовой детонации // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 4. С. 72–76.
8. Knystautas R., Lee J. H., Guirao C. M. The critical tube diameter for detonation failure in hydrocarbon-air mixtures // Combust. Flame. 1982. V. 48. P. 63–83.
9. Манжалец В. И., Митрофанов В. В., Субботин В. А. Измерение неоднородностей детонационного фронта в газовых смесях при повышенных давлениях // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 1. С. 102–110.
10. Денисов Ю. Н., Трошин Я. К. Пульсирующая и спиновая детонация газовых смесей в трубах // Докл. АН СССР. 1959. Т. 125, № 1. С. 110–113.
11. Strehlow R. A., Engel C. D. Transverse waves in detonation: II. Structure and spacings in H_2-O_2 , $C_2H_2-O_2$, $C_2H_4-O_2$ and CH_4-O_2 systems // AIAA Journal. 1969. V. 7, N 3. P. 492–496.
12. Войцеховский Б. В., Митрофанов В. В., Топчян М. Е. Структура фронта детонации в газах. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1963.
13. Макеев В. И., Гостинцев Ю. А., Строганов В. В. и др. Горение и детонация водородно-воздушных смесей в свободных объемах // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 5. С. 16–18.
14. Benedick W. B., Guirao C. M., Knystautas R., Lee J. H. Critical charge for direct initiation of detonation in gaseous fuel-air mixtures // Dynamics of Explosion / I. R. Bowen, J.-C. Leyer, R. I. Soloukhin (Eds). (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 106). N.-Y., 1986. P. 181–202.
15. Левин В. А., Марков В. В., Осинкин С. Ф. Иницирование детонации в водородовоздушной смеси взрывом сферического заряда ТНТ // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 2. С. 91–95.

Поступила в редакцию 22/1 2007 г.