

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ДЕТОНАЦИИ В ПЛОХО ПЕРЕМЕШАННЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

УДК 534.222.2+536.7

В. Н. Михалкин

НТЦ «Промышленная безопасность»,
103718 Москва

Проведены термодинамические расчеты детонации в плохо перемешанных горючих газовых смесях по методу минимизации термодинамических потенциалов. Представлены результаты термодинамических расчетов для плохо перемешанных топливокислородных смесей при начальном давлении 0,1 МПа и температуре 298 К. Показано, что нереагирующие компоненты (горючее и окислитель) оказывают эффект, аналогичный инертным разбавителям.

В большинстве случаев при аварийных выбросах горючих газов и паров образуются горючие газовые смеси неоднородного состава. Расчет параметров детонации в таких смесях представляет как практический интерес для решения вопросов обеспечения взрывобезопасности промышленных производств, так и чисто научный интерес изучения детонации в смесях с флуктуациями состава. Для оценки степени влияния перемешивания газов на параметры детонации в работе [1] предложена упрощенная схема расчета детонации частично перемешанных газов, базирующаяся на методе констант равновесия [2]. Принятый в [1] подход давал погрешность 5,5 % при расчете давления для граничного условия, т. е. в условиях хорошо перемешанных смесей с ацетиленом. Исключая недостатки расчета [1], возникающие из-за неточности учета энергии диссоциации продуктов и их энтальпии, в данной работе термодинамический расчет детонации в плохо перемешанных газовых смесях проводился по методике минимизации термодинамических потенциалов [3, 4]. Согласно этому методу в систему уравнений для расчета термодинамического равновесия включены:

уравнение баланса химических элементов

$$\sum_{j=1}^N a_{ij}n_j - b_i^0 = 0, \quad i = 1, \dots, L; \quad (1)$$

уравнение, определяющее условие минимизации энергии Гиббса

$$\mu_j + \sum_{i=1}^L a_{ij}\lambda_i = 0, \quad j = 1, \dots, N; \quad (2)$$

уравнение состояния идеального газа

$$p = \rho RT \sum_{j=1}^N n_j; \quad (3)$$

уравнение, определяющее термодинамический процесс с заданным давлением,

$$p = p_0; \quad (4)$$

задача с заданными соответственно температурой и энтальпией

$$T = T_0, \quad h = h_0, \quad (5)$$

где L — число химических элементов в системе; n_j — количество киломолей j -го элемента в килограмме смеси; a_{ij} — число кг-атомов i -го элемента в киломоле j -го вещества; b_i^0 — число кг-атомов i -го химического элемента в килограмме начальной смеси; λ_i — лагранжеры множители; N — число продуктов (веществ) в смеси; p_0 — начальное (заданное) давление в смеси; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; T_0 — начальная (заданная) температура; h_0 — удельная энтальпия исходной смеси; h — удельная энтальпия смеси; μ_j — химический потенциал j -го компонента смеси.

Система (1)–(5) нелинейна и решается итерационным методом Ньютона, а полученная система линейных уравнений — улучшенным методом Гаусса.

Для расчета детонации дополнительно вводятся уравнения, являющиеся следствием условия Чепмена — Жуге и законов сохранения массы, импульса и энергии, в виде

$$h = h_0 + a^2(\rho/\rho_0 - 1)/2, \quad (6)$$

$$p = p_0 - a^2(\rho - \rho^2/\rho_0^2), \quad (7)$$

где a — скорость звука; ρ — плотность смеси; ρ_0 — начальная плотность.

Расчет состава и параметров детонации состоит из двух вложенных итерационных процедур. Во внешней итерационной процедуре с использованием уравнений (6), (7) определяются улучшенные значения температуры и давления продуктов детонации. По методу минимизации термодинамических потенциалов (уравнения (1)–(5)) во внутренней итерационной процедуре рассчитываются равновесный состав смеси и другие термодинамические параметры при заданных значениях T и p . Затем параметры поступают во внешнюю процедуру, где находятся новые приближения для T и p , которые передаются затем во внутреннюю процедуру. Так продолжается до достижения заданной точности расчета. Для нахождения начального приближения внешней итерационной процедуры используются результаты расчета hp -задачи, т. е. из уравнений (1)–(5) определяются равновесный состав смеси и другие термодинамические параметры при заданных значениях h и p . Давление p задается равным $15p_0$, энтальпия равна начальной энтальпии горючей смеси.

Энтальпия, энтропия и теплоемкость при постоянном давлении в стандартном состоянии рассчитываются по данным термодинамических справочников для вычислительной программы в виде файла термодинамических данных.

Так же, как в [1], модель частично перемешанной системы представляла собой элементарный объем, который состоял из трех частей: хорошо перемешанной смеси, чистого горючего и чистого окислителя. Под степенью перемешивания понималась доля хорошо перемешанной смеси в выделенном элементарном объеме β .

Для реализации случая плохо перемешанных газовых смесей в модели Зельдовича — Неймана — Дюринга предполагалось, что до плоскости Чепмена — Жуге части элементарного объема не перемешиваются, а в плоскости Чепмена — Жуге заданные чистые компоненты в реакции не участвуют, т. е. остаются все время в «замороженном состоянии» (имеют одинаковую температуру, давление и скорость).

Как следует из самой постановки задачи, хорошо перемешанные участки смеси равномерно распределены по всей смеси, а элементарные объемы, включающие горючее, окислитель и хорошо перемешанную смесь, достаточно малы, чтобы можно было не учитывать гидродинамику течения и взаимодействия поперечных волн.

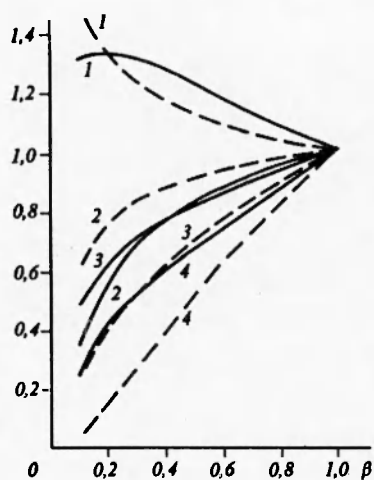


Рис. 1

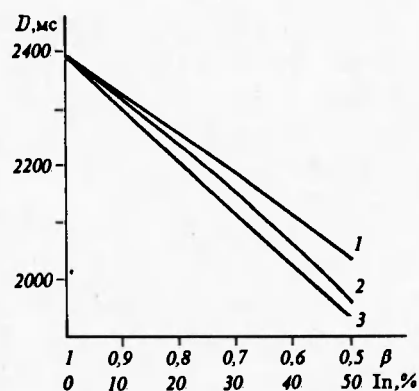


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости некоторых параметров детонации в ацетиленокислородной смеси стехиометрического состава от степени перемешивания:

1 — молекулярная масса продуктов детонации; 2 — температура в плоскости Чепмена — Жуге; 3 — скорость детонации; 4 — давление в плоскости Чепмена — Жуге; штриховые кривые — аналогичные зависимости из [1]

Рис. 2. Зависимости скорости детонации в стехиометрической смеси метана с кислородом от степени перемешивания смеси и степени разбавления смеси инертными газами In :

1 — смесь метана с кислородом; 2 — плохо перемешанная смесь метана с кислородом; 3 — смесь метана с кислородом, разбавленная аргоном

Как видно из уравнений (1)–(5), при вычислении в продуктах реакции будут присутствовать вещества, состоящие только из химических элементов, присутствующих в начальной смеси. Поэтому, если в файле термодинамических данных будет присутствовать только одно вещество из какого-нибудь элемента и при проведении вычислений оно будет находиться в начальной смеси, то в продуктах реакции это вещество будет присутствовать без изменения. Термодинамические расчеты проводились в основном для топливокислородных смесей при начальном давлении 0,1 МПа и температуре 298 К.

Для расчетов по методу минимизации термодинамических потенциалов в исходной горючей смеси следует искусственно зафиксировать часть горючего и окислителя, чтобы они оставались без изменения до плоскости Чепмена — Жуге. На практике перед проведением расчетов с помощью вычислительной программы [4] в банк термодинамических данных вводились зависимости энтальпии, энтропии и теплоемкости от температуры для фиктивных нереагирующих горючего и окислителя, идентичные этим же зависимостям для реагирующих горючего и окислителя. Кроме того, для новых элементов была задана та же молекулярная масса, что и для моделируемых ими элементов. Эти нереагирующие горючее и окислитель были обозначены как некие новые элементы, причем в термодинамических данных, кроме этих элементов, не было веществ, в которые они входили бы как составляющие. Таким образом, при проведении расчета введенные вещества автоматически оставались неизменными.

На рис. 1 приведены расчетные зависимости относительного изменения некоторых параметров детонации в ацетиленокислородной смеси стехиометрического состава от степе-

Смесь	$D_{\text{эксп}}$, м/с	$D_{\text{расч}}$, м/с	β
$\text{H}_2 + 0,25\text{O}_2$	3390 [5]	3409,0	0,98
$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$	2825 [5]	2841,6	0,98
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	2350 [6]	2393,5	0,94
$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2$	2357 [7]	2360,3	0,99

ни перемешивания β . Здесь же показаны аналогичные зависимости из работы [1], которые дают более сильное изменение параметров детонации от степени перемешивания.

На рис. 2 приведены расчетные зависимости скорости детонации в стехиометрической смеси метана с кислородом от β и степени разбавления смеси инертными газами In . Как видно, падение скорости детонации связано с теплофизическими свойствами газаразбавителя или нереагирующих компонентов смеси и уменьшением энерговыделения. Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что нереагирующие компоненты (горючее и окислитель) влияют на скорость детонации по тому же механизму, что и инертные разбавители.

Рассчитанные скорости детонации оказались больше экспериментально полученных значений. Предполагая, что такое различие вызвано неполнотой смешения, были проведены расчеты для ряда смесей с подбором значений β , при которых расчетные и экспериментальные скорости совпадают. Результаты расчетов сведены в таблицу. Как следует из полученных данных, степень перемешивания горючих смесей достаточно высокая и составляла 0,99–0,94.

В приведенной в [1] зависимости для скорости детонации $D/D_0 = (\beta)^{1/2}$ показатель степени несколько завышен, так как скорость детонации зависит как от теплового эффекта реакции, так и от состава продуктов и отношения удельных теплоемкостей. Проведенные расчеты для ряда горючих (водород, метан, этан, пропан, ацетилен, этилен) позволили уточнить эту зависимость. Для значений $\beta = 0,6 \div 1$ получена зависимость

$$D/D_0 = (\beta)^{0,295+0,005},$$

где D_0 — скорость детонации в хорошо перемешанной смеси.

В заключение отметим, что с помощью метода минимизации термодинамических потенциалов можно легко проводить расчеты детонации в плохо перемешанных смесях.

Принятая при расчете модель плохо перемешанной смеси носит несколько искусственный характер, так как деление элементарного объема смеси на три резко различающиеся по свойствам части достаточно грубо. Правильнее рассматривать модель, когда в одной части элементарного объема смеси находится смесь данного состава, в другой — несколько обогащенная горючим смесь, а в третьей — несколько обедненная горючим смесь. Проведение расчетов детонации по такой модели — задача дальнейшего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быковский Ф. А. О влиянии степени перемешивания газов на параметры детонации // Механика быстропотекающих процессов. 1983. Вып. 62. С. 23–31.
2. Николаев Ю. А., Топчян М. Е. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 3. С. 393–404.

3. Губин С. А., Михалкин В. Н., Одинцов В. В. и др. Расчет параметров и состава продуктов детонации низкоплотных смесей различного агрегатного состояния // Хим. физика. 1983. Т. 2, № 3. С. 420–427.
4. Михалкин В. Н. Методика и компьютерный код термодинамических расчетов параметров взрыва и детонации газов // Безопасность труда в пром-ти. 1992. № 9. С. 53–54.
5. Berets D. J., Green E. F., Kistiakowsky G. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 1080.
6. Соколик А. С., Щелкин К. И. // Журн. физ. химии. 1934. Т. 5. С. 1459.
7. Manson N., Brochet C., Brossard J., Pujol Y. // 9th Symp. (Int.) on Combustion. New York: Academic Press, 1963. P. 461.

*Поступила в редакцию 21/II 1995 г.,
в окончательном варианте — 24/V 1995 г.*
