

О ВЛИЯНИИ АЗОТА НА ПАРАМЕТРЫ МНОГОФРОНТОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

А. А. Васильев

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

Для топливно-кислородных смесей водорода и типичных углеводородов при их разбавлении азотом обнаружено более быстрое увеличение размера ячейки и других важнейших параметров многофронтной детонации, чем предсказываемое кинетическими расчетами. Разбавление смесей другими инертными газами не приводит к подобному эффекту. Возможное объяснение связано с увеличением химической активности азота под действием электрического поля детонационной волны. Предложена уточненная методика расчета задержек воспламенения различных азотсодержащих смесей для условий детонации.

ВВЕДЕНИЕ

Через размер ячейки a определяются многие важнейшие параметры многофронтной детонации, играющие определяющую роль в задачах взрывобезопасности: критические энергии инициирования, критические масштабы газовых зарядов, предельные для детонации размеры каналов и т. д. (см., например, [1–3]). В свою очередь, значение a можно рассчитать по методикам [2, 4] в рамках моделей детальной или усредненной кинетики протекания химических реакций в горючей смеси.

Базой модели детальной кинетики для сгорания углеводородного топлива являются кинетические константы скоростей для нескольких сотен всевозможных элементарных (прямых и обратных) реакций, протекающих в выбранной химически активной системе. Знание кинетических констант для всех участвующих компонентов позволяет рассчитать при заданных начальных давлении и температуре (при фиксированном объеме и условии однородности параметров по всему объему в каждый момент времени) всю кинетическую схему превращения исходных веществ в продукты реакции (см., например, [5, 6]) и выделить характерные стадии для макрокинетического описания системы — период индукции и эффективную продолжительность химического превращения. Отметим, что детальные кинетические расчеты существенно усложняются для реакций в движущемся потоке газовой смеси.

Традиционный параметр макрокинетики — задержка воспламенения τ исследуемой смеси (как аналог расчетного периода индукции). Обычно в рамках модели усредненной ки-

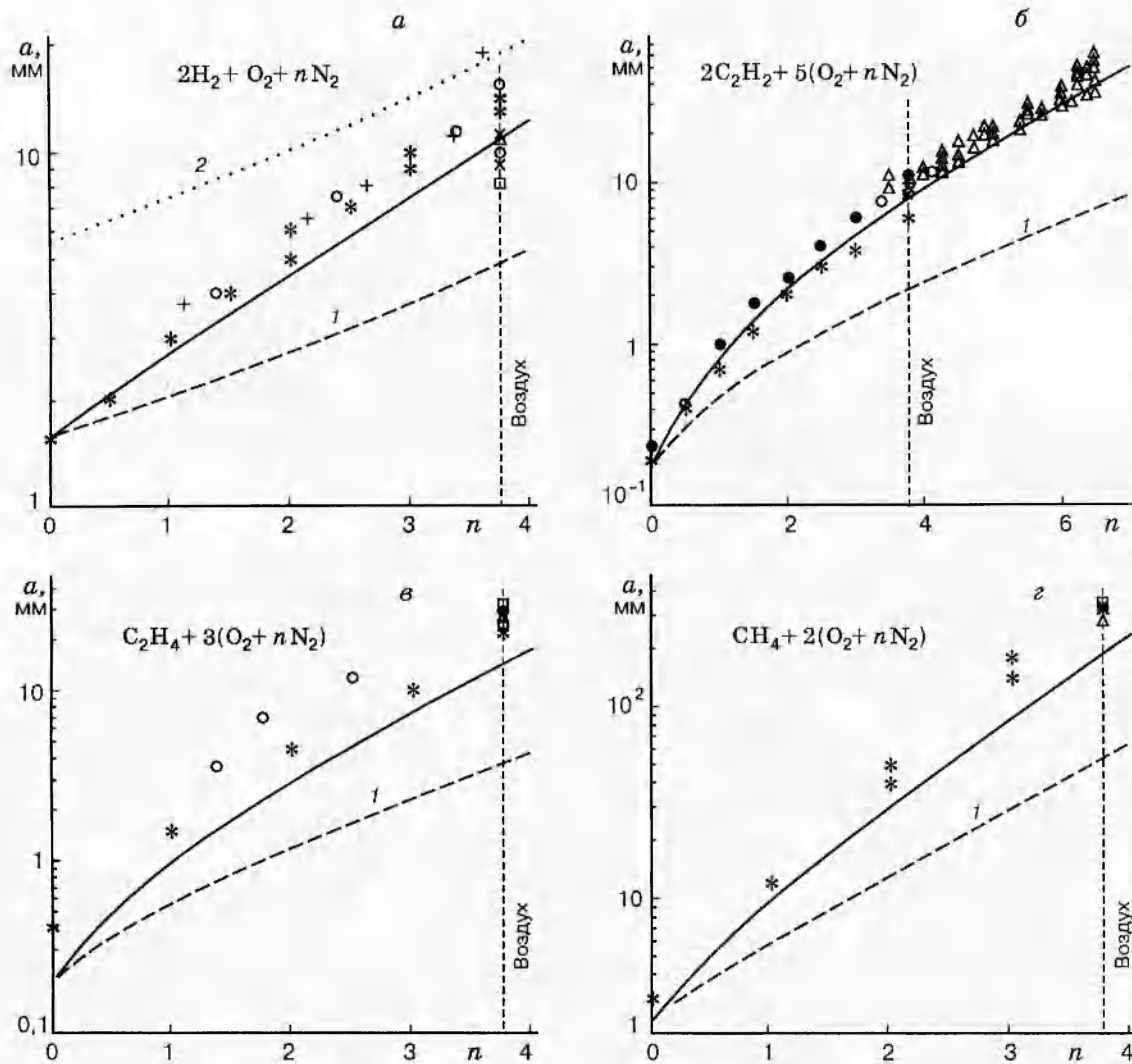
нетики его представляют в виде формулы Аррениуса (см., например, [6]):

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

где f — топливо, o — окислитель, i — инертная добавка, E — энергия активации «лимитирующей» (ведущей) реакции индукционного периода, R — универсальная газовая постоянная, T — температура смеси в зоне индукции, в квадратных скобках — мольные концентрации компонентов горючей смеси в единице объема, k_i — численные коэффициенты (константы), определяемые при математической обработке экспериментальных данных.

ИССЛЕДОВАНИЯ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В [3] изложены основные результаты экспериментальных и теоретических исследований, посвященных определению a . В данной работе обсуждается влияние разбавления смесей инертными газами на размер ячейки a . На рисунке приведены сводные (из [3, 7–17]) экспериментальные данные о размере ячейки многофронтной детонации при разбавлении стехиометрических топливно-кислородных смесей (ТКС) азотом ($p_0 = 0,1$ мПа, n — мольная концентрация N_2 по отношению к O_2 , вертикальные линии соответствуют воздуху — $n = 3,76$). Штриховые линии — расчетные зависимости $a(N_2)$ в рамках модели «усредненной» кинетики для периода индукции τ : представлены лишь линии, соответствующие «оптимальному» набору коэффициентов формулы (1) для ТКС, выбранному среди большого количества данных о τ , взятых у различных авторов [3]:



Изменения размера ячейки a при разбавлении смесей азотом:

а) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + n\text{N}_2$: Δ , \circ , $+$, \square и \times — экспериментальные данные из [7–9], [14] и [15] соответственно; б) $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5(\text{O}_2 + n\text{N}_2)$: \times , \circ , Δ и $+$ — из [7], [8], [10] и [11] соответственно; в) $\text{C}_2\text{H}_4 + 3(\text{O}_2 + n\text{N}_2)$: Δ , \circ , $+$ и \square — из [7], [8], [11] и [13]; г) $\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + n\text{N}_2)$: Δ , \times и \square — [11], результат И. О. Моен (сообщенный в [1] и [16]; на всех графиках * и \bullet — данные автора (см. также [3])

$\text{H}_2 - \text{O}_2$ [18]: $k_1 = k_3 = 0$, $k_2 = 1$, $A = 5,38 \cdot 10^{-5}$,
 $E = 17150$ кал/моль;

$\text{C}_2\text{H}_2 - \text{O}_2$ [19]: $k_1 = k_2 = 0,5$, $k_3 = 0$, $A =$
 $2,82 \cdot 10^{-5}$, $E = 18100$ кал/моль;

$\text{C}_2\text{H}_4 - \text{O}_2$ [20]: $k_1 = k_2 = 0$, $k_3 = 1$, $A =$
 $3,55 \cdot 10^{-6}$, $E = 27500$ кал/моль;

$\text{CH}_4 - \text{O}_2$ [21]: $k_1 = k_3 = 0$, $k_2 = 1$, $A =$
 $6,0 \cdot 10^{-6}$, $E = 33200$ кал/моль;

концентрация кислорода — моль/л, τ — мкс.
 Основная особенность всех графиков — более быстрое увеличение экспериментального размера ячейки по мере разбавления смесей азотом по сравнению с предсказываемыми расче-

том значениями. Аналогичная особенность наблюдается и для других характерных параметров многофронтной детонации с размерностью длины (или пропорциональных a) [3]: для критического диаметра свободного газового заряда, предельных для распространения детонации размеров каналов, критической энергии инициирования и т. д.

В то же время экспериментальные зависимости $a(\text{N}_2)$ не выходят за границы, рассчитанные по «минимальной» и «максимальной» (например, линия 2 на рисунке а) задержкам, перемещаясь к верхней границе по мере увели-

чения N_2 в смеси.

Особо отметим, что необычное поведение размера ячейки (и других пропорциональных a параметров) по мере разбавления смесей наблюдается лишь для азота. При разбавлении аргоном или гелием экспериментальные величины $a(Ar, He)$ хорошо соответствуют расчетным вплоть до весьма больших концентраций инертного газа, заметно превышающих концентрацию азота в стехиометрических топливно-воздушных смесях [3]. Другими словами, нет никаких оснований считать, что наблюдаемый эффект $a(N_2)$ связан с несовершенством модели ячейки [4]. Причину следует искать в описании кинетики индукционного периода применительно к многофронтной детонационной волне (ДВ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Специфика детонационных условий (в первую очередь, сильная пространственная и временная неоднородность параметров многофронтной ДВ) делает практически невозможным экспериментальное проведение достоверных измерений детальной кинетики протекающих в ДВ реакций. Даже в однородных условиях, типичных для ударных волн, большинство измерений проведено для усредненной кинетики. Результаты измерений в условиях, далеких от детонационных, затем с той или иной степенью достоверности экстраполируются на интересующую область. Вследствие этого практически для всех топлив «усредненные» кинетические данные для τ , взятые у различных авторов, будучи экстраполированы в область характерных для детонации газодинамических параметров (температура, плотность или концентрация, давление), дают заметный разброс в значениях τ (см., например, [3, 6, 22, 23]).

Для «оптимизации» τ в области детонационных параметров известны попытки повторного «усреднения и переаппроксимации» совокупности кинетических данных различных авторов для получения новых обобщенных кинетических констант уравнения (1) (см., например, [6, 23]). Отметим, что расчет с использованием переаппроксимированных коэффициентов в формуле (1) не устраняет расхождения экспериментальных и расчетных линий $a(N_2)$.

Следующий этап — расчет $a(N_2)$ с привлечением доступных данных о τ исследуемых смесей в рамках детальной кинетики. Анализ рассчитанных по детальной кинетике результатов, приводимых в [5] для ряда смесей,

показывает, что, например, при разбавлении стехиометрической водородокислородной смеси азотом и переходе к водородовоздушной смеси ($N_2/O_2 = 3,76$) значение τ увеличивается в 9 раз (расчетная задержка определялась как период от начала процесса до момента, когда достигался максимально быстрый рост температуры). Расчет по формулам (1) для усредненной кинетики показывает в то же время, что ни один из известных наборов кинетических констант для (1) не дает такого же увеличения для «усредненного» периода индукции [3]. Вследствие этого расчетные по задержкам из модели детальной кинетики линии $a(N_2)$ нарастают несколько круче, чем линии, соответствующие усредненной кинетике, хотя по-прежнему идут ниже экспериментальных.

Формально положение с более быстрым нарастанием $a(N_2)$ можно было бы исправить, например:

а) увеличив эффективную энергию активации E (при этом уменьшив A для привязки к базовой точке — «чистой» смеси);

б) увеличив порядок реакции «лимитирующей» реакции.

К сожалению, при таком подходе требуется, например, для смеси $H_2 - O_2 - N_2$ либо «доводить» E до величины ≈ 40 ккал/моль, либо увеличивать k_i выше 2. Ни то ни другое не имеет достаточного физического обоснования или экспериментального подтверждения (хотя такие «подходы» для других смесей и известны из литературы, например, увеличение E в [24] или изменение k_i в [23]).

ГИПОТЕЗА ОБ АКТИВНОСТИ АЗОТА И МОДИФИКАЦИЯ ФОРМУЛ ДЛЯ τ

По классическим представлениям молекулы азота являются инертными вплоть до очень высоких температур (при $T = 3000$ °С и нормальном давлении диссоциирована лишь 0,1 % молекул [25]) и, как любой инертный газ, играют роль лишь в тройных соударениях (обмен энергиями). Тем не менее при детонационных температурах может происходить эффективная накачка колебательных степеней свободы молекулярного азота. Согласно [25] уже при температуре 1500 °С азот активно взаимодействует с ацетиленом с образованием радикала HCN. Более того, под действием электрического поля азот способен превратиться в активный (возбужденный), который энергично взаимодействует, например, с атомарными кислородом и водородом даже при комнатной темпе-

ратуре [25]. Наличие продольного электрического поля в многофронтной ДВ экспериментально подтверждено, например, в [26]. Можно предположить, что такой возбужденный азот, если он возникает при типичных для многофронтной детонации условиях, будет способен оказывать влияние (через концентрацию активных частиц) на ход химического превращения исходных веществ в конечные продукты реакции и, в первую очередь, на индукционный период, а через него — на основные динамические параметры многофронтной детонации: размер ячейки, критические энергии иницирования для плоского, цилиндрического и сферического случаев симметрии, критические диаметры зарядов... К сожалению, автору не удалось найти в литературе прямого подтверждения гипотезы о влиянии электромагнитных полей на индукционный период азотсодержащих смесей.

Отметим, что согласно существующим представлениям практически для всех топлив роль азота сводится лишь как к инертной добавке и учитывается в (1) не напрямую, а косвенно — через изменение $[O_2]$ в смеси. Согласно же предположению о возбуждении азота в детонационной волне необходим прямой учет N_2 в (1) при разбавлении смеси.

В данной работе эффективная энергия активации E и суммарный порядок «лимитирующей» реакции оставлены неизменными (в соответствии с экспериментальными данными). Поскольку концентрации компонентов смеси могут быть выражены друг через друга, математически влияние азота можно учесть с помощью переменного коэффициента перед $[O_2]$, характеризующего уже молярные соотношения в смеси между азотом и кислородом:

$$[N_2]^n [O_2]^m = [N_2/O_2]^n [O_2]^{n+m} = B [O_2]^{n+m}.$$

Следует обратить внимание на одно формальное противоречие в формуле (1) — стремление τ к бесконечности при уменьшении концентрации любого компонента до нуля. Для устранения этой математической особенности при экстраполяции к ТКС (нулевое количество N_2 в знаменателе формулы (1)) коэффициент B перед $[O_2]$ определялся не через молярную долю N_2 , а через долю ТКС в смеси, разбавленной азотом. Например, для смеси $2H_2 + O_2 + nN_2$ в формуле для τ из [18] добавляется $B(n) = 3/(3+n)$: при переходе от стехиометрической смеси водорода с воздухом к стехиометрической смеси водорода с кислородом значение B от $3/6.76 = 0,444$ стремится к правильному

асимптотическому пределу — $3/3 = 1,0$. Аналогично для смеси $C_2H_2 + 2,5(O_2 + nN_2)$ в формуле из [19] появляется $B(n) = 3,5/(3,5 + 2,5n)$, для $C_2H_4 + 3(O_2 + nN_2)$ в формулу для τ из [20] добавляется $B(n) = 4/(4 + 3n)$, для $CH_4 + 2(O_2 + nN_2)$ в формуле типа (1) для τ из [21] появляется $B(n) = 3/(3 + 2n)$ и т. д.

Сплошные линии на рисунках *a-g* — расчет по предлагаемой методике. Из рисунков видно, что уточненная методика расчета задержек воспламенения при наличии азота в смеси описывает экспериментальные зависимости $a(N_2)$ гораздо лучше, чем используемые ранее. Отметим, что данный подход оказался наиболее продуктивным для всех других рассмотренных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Knystautas R., Guirao C., Lee J. H., Sulmistras A. Measurement of cell size in hydrocarbon-air mixtures and predictions of critical tube diameter, critical initiation energy and detonation limits // Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonations / J. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim, R. I. Soloukhin (Eds). New-York, 1984. P. 23-37. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 94).
2. Westbrook C. K., Urtiew P. A. Chemical kinetic prediction of critical parameters in gaseous detonations // 19th Symp. (Intern.) Combust. Pittsburgh, Penn.: Combustion Inst., 1982. P. 615-623.
3. Васильев А. А. Околокритические режимы газовой детонации: Дис... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск, 1995.
4. Васильев А. А., Николаев Ю. А. Модель ячейки многофронтной газовой детонации // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 5. С. 744-754.
5. Westbrook C. K. Chemical kinetics in gaseous detonations // Fuel-Air Explosions / J. H. Lee, C. M. Guirao (Eds). Univ. Waterloo Press, Canada, 1982. P. 189-242.
6. Заманский В. М., Борисов А. А. Механизм и промотирование самовоспламенения перспективных топлив // Итоги науки и техники. Сер. Кинетика. Катализ. М.: ВИНТИ, 1989.
7. Bull D. C., Elsworth J. E., Shuff P. J., Metcalfe E. Detonation cell structures in fuel-air mixtures // Combust. Flame. 1982. V. 45, N 1. P. 7-22.
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. **Lui Y. K., Lee J. H., Knystautas R.** Effect of geometry on the transmission of detonation through an orifice // *Combust. Flame*. 1984. V. 56. P. 215-225.
 10. **Murray S. B., Lee J. H.** The influence of yielding confinement on large-scale ethylene-air detonations // *Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonations* / J. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim, R. I. Soloukhin (Eds). New-York, 1984. P. 80-103. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 94).
 11. **Moen I. O., Funk J. W., Ward S. A., et al.** Detonation length scales for fuel-air explosives // *Ibid.* P. 55-79.
 12. **Moen I. O., Murray S. B., Bjerketvedt D., et al.** Diffraction of detonation from tubes into a large fuel-air explosive cloud // 19th Symp. (Intern.) *Combust. Pittsburgh, Penn.: Combustion Inst.*, 1982. P. 635-644.
 13. **Bauer P. A., Presles H. N., Heuze O., Brochet C.** Measurement of cell lengths in the detonation front of hydrocarbon oxygen and nitrogen mixtures at elevated initial pressures // *Combust. Flame*. 1986. V. 64. P. 113-123.
 14. **Tieszen S. R., Sherman M. P., Benedick W. B., et al.** Detonation cell size measurements in hydrogen-air-steam mixtures // *Dynamics of Explosion* / J. R. Bowen, J.-C. Leyer, R. I. Soloukhin (Eds). New York, 1986. P. 205-219. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 106).
 15. **Stamps D. W., Tieszen S. R.** The influence of initial pressure and temperature on hydrogen-air-diluent detonations // *Combust. Flame*. 1991. V. 83. P. 353-364.
 16. **Beeson H. D., McClenagan R. D., Bishop C. V., et al.** Detonability of hydrocarbon fuels in air // *Dynamics of Detonations and Explosions: Detonations* / A. L. Kuhl, J.-C. Leyer, A. A. Borisov, W. A. Sirignano (Eds). Washington, 1991. P. 19-36. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 133).
 17. **Matsui H., Lee J. H.** On the measure of the relative detonation hazards of gaseous fuel-oxygen and air mixtures // 17th Symp. (Intern.) *Combust. Pittsburgh, Penn.: Combustion Inst.*, 1978. P. 1269-1280.
 18. **Strehlow R. A., Crooker A. J., Cusey R. E.** Detonation initiation behind an accelerating shock wave // *Combust. Flame*. 1967. V. 11, N 4. P. 339-351.
 19. **White D. R.** Density induction times in very lean mixture of D_2 , H_2 , C_2H_2 and C_2H_4 with O_2 // 11th Symp. (Intern.) *Combust. Pittsburgh, Penn.: Combustion Inst.*, 1967. P. 147-154.
 20. **Hidaka Y., Kataoka T., Suga M.** A shock-tube investigation in ethylene-oxygen-argon mixtures // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1974. V. 49, N 9. P. 2166-2170.
 21. **Солоухин Р. И.** Методы измерений и основные результаты в экспериментах на ударных трубах // 7-й Междунар. симпоз. по ударным трубам. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1969.
 22. **Бабушок В. И., Дакданча А. Н.** Глобальные кинетические параметры для высокотемпературных газофазных реакций // *Физика горения и взрыва*. 1993. Т. 29, № 4. С. 48-80.
 23. **Борисов А. А., Заманский В. М., Лисянский В. В., Скачков Г. И., Трошин К. Я.** Оценка критической энергии инициирования детонации газовых систем по задержкам воспламенения // *Хим. физика*. 1986. Т. 5, № 12. С. 1683-1689.
 24. **Murray S. B., Lee J. H.** The influence of physical boundaries on gaseous detonation waves // *Dynamics of Explosion* / J. R. Bowen, J.-C. Leyer, R. I. Soloukhin (Eds). New York, 1986. P. 329-355. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 106).
 25. **Химическая энциклопедия: В 5 т.** // Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Сов. энцикл., 1988.
 26. **Пинаев А. В., Сычев А. И.** Измерение профилей электропроводности и процессы ионизации при детонации газов // *Физика горения и взрыва*. 1984. Т. 20, № 1. С. 112-121.

Поступила в редакцию 11/XI 1996 г.,
в окончательном варианте — 10/II 1997 г.