

УДК 544.45

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРОДУКТОВ ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ. УЧЕТ ФОРМИРОВАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ УГЛЕРОДА

Э. Р. Прууэл, А. А. Васильев

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

С использованием методов статистической физики построена модель термодинамики реагирующей смеси разреженных газов и взвеси конденсированных компонентов. Для определения детального равновесного химического состава рассматривался  $NVT$ -ансамбль и численно находилась минимум свободной энергии смеси из возможных компонентов. Для определения энтальпии и свободной энергии химических соединений использовались табличные данные компонентов. Разработан алгоритм, позволяющий определять параметры детонации Чепмена — Жуге для широкого круга горючих смесей. Проведено тестирование модели путем сравнения расчетных и экспериментальных скоростей детонации. Показано хорошее соответствие для смесей с избытком кислорода. Для составов, формирующих значительное количество конденсированного углерода, получено удовлетворительное соответствие по скоростям детонации.

Ключевые слова: конденсация углерода в продуктах, гетерогенные продукты реакции, уравнение состояния гетерогенных продуктов, компьютерные программы.

DOI 10.15372/FGV20210507

### ВВЕДЕНИЕ

Для решения задач механики течения в условиях взрыва горючих газов необходимо уравнение состояния, учитывающее формирование равновесного химического состава рассматриваемых компонентов. Как отмечалось в [1] и будет показано в данной работе, предположение равновесного состояния внутри молекулы и установление химического равновесия между компонентами хорошо количественно описывают широкий круг задач горения, ударных и детонационных волн в газах.

Для построения уравнения состояния разреженных газов со слабым взаимодействием молекул в рассматриваемой смеси можно использовать иерархию моделей:

- 1) построение термодинамики отдельных молекул с учетом внутренних степеней свободы;
- 2) определение равновесного химического состава и построение уравнения состояния смеси реагирующих компонентов;
- 3) решение газодинамических задач с учетом реального уравнения состояния.

Решение первой проблемы — сложная, кропотливая научная задача построения и калибровки квантово-механической модели молекулы и создание термодинамической базы

данных. Можно выделить несколько центров, разрабатывающих независимые термодинамические «ядра»: Россия — многотомное издание «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» под редакцией В. П. Глушко [2, 3] и его современное развитие — база данных ИВТАНТЕРМО [4, 5]; в США — Национальный институт стандартов [6]; результат коллаборации Канады и Германии — база термодинамических данных и программ FactSage [7].

Для определения равновесного химического состава эффективным подходом является поиск экстремума соответствующего термодинамического потенциала, например свободной энергии. При этом возникает проблема устойчивости алгоритма: равновесные концентрации рассматриваемых компонентов смеси могут отличаться на много порядков, а предсказать основной состав не всегда возможно. Так или иначе эту проблему удастся решить и реализовать устойчивый численный алгоритм, позволяющий относительно быстро определять параметры равновесного уравнения состояния.

Для применения разработанного уравнения состояния при решении газодинамических задач необходимо эффективно объединить описанные выше части, сохранив скорость вычислений, точность и удобство использования

программного комплекса. Одним из примеров удачной реализации является программный комплекс Американского аэрокосмического агентства [8, 9], позволяющий решать сложные задачи горения, ударных и детонационных волн.

Отдельную сложную задачу составляет учет формирования и исчезновения конденсированных фаз, например углерода, воды, металлов и их оксидов. В отличие от газов, формирование равновесного химического состава происходит медленнее и энергетика формирующихся мелких частиц может отличаться от данных сплошного материала. Тем не менее корректный учет энергетика конденсированной фазы является важной научной и технологической задачей.

Построению и тестированию модели уравнения состояния реагирующих газов с возможностью формирования конденсированной фазы углерода посвящена данная работа.

## 1. МОДЕЛЬ ТЕРМОДИНАМИКИ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВ

### 1.1. Термодинамика одного химического компонента

Рассмотрим натуральный логарифм статистической суммы  $\ln(Z)$  газа невзаимодействующих неразличимых молекул (больцмановский идеальный газ):

$$\ln(Z) = \ln \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right),$$

где суммирование ведется по всем энергетическим состояниям системы  $E_n$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Используя неразличимость частиц, заменим сумму по всем состояниям системы из  $N$  частиц суммой по энергетическим состояниям одной молекулы  $\varepsilon_k$ :

$$\ln(Z) = \ln \left\{ \frac{1}{N!} \left[ \sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{kT}\right) \right]^N \right\}$$

или для большого числа  $N$  —

$$\ln(Z) = N \ln \left[ \frac{e}{N} \sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{kT}\right) \right].$$

Энергию молекулы можно записать в виде

$$\varepsilon_k = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon'_k + \varepsilon^0,$$

где первое слагаемое — энергия поступательного движения ( $p_x, p_y, p_z$  — компоненты импульса,  $m$  — масса молекулы),  $\varepsilon'_k$  — энергии внутренних степеней свободы, а  $\varepsilon^0$  — энергия формирования молекулы из базовых химических компонентов при нуле Кельвина.

Частично заменяя сумму на интеграл по фазовому объему, получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} \ln(Z) &= \\ &= N \ln \left\{ \exp\left(-\frac{\varepsilon^0}{kT}\right) \exp\left[\frac{V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right] \times \right. \\ &\quad \left. \times \sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon'_k}{kT}\right) \right\}, \end{aligned}$$

где  $V$  — объем системы,  $\hbar$  — постоянная Планка. Введем давление  $p_0 = 101\,325$  Па, соответствующее условиям стандартного состояния газов согласно [2], и перепишем выражение через давление  $p$ :

$$\begin{aligned} \ln(Z) &= N \left\{ -\frac{\varepsilon^0}{kT} + 1 + \ln \left[ \frac{kT}{p_0} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon'_k}{kT}\right) \right] + \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \right\}. \end{aligned}$$

Используя подход работы [2], заменим среднее слагаемое на затабулированную функцию, зависящую только от температуры  $f(T)$ :

$$\ln(Z) = N \left[ -\frac{\varepsilon^0}{kT} + 1 + f(T) + \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \right],$$

или представленную в переменных  $(T, V, N)$ :

$$\begin{aligned} \ln(Z) &= \\ &= N \left[ -\frac{\varepsilon^0}{kT} + 1 + f(T) + \ln\left(\frac{p_0 V}{N k T}\right) \right]. \quad (1) \end{aligned}$$

Выражение для статистической суммы (1) является ключевым. Все остальные термодинамические параметры химического компонента выражаются через него.

Выразим свободную энергию  $F$ , внутреннюю энергию  $E$  и энтальпию  $H$  через  $\ln(Z)$  [10]:

$$F(T, V, N) = -kT \ln(Z),$$

$$E(T, V, N) = kT^2 \left( \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right)_V,$$

$$H(T, V, N) = kT \left[ \left( \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \ln(V)} \right)_T + \left( \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \ln(T)} \right)_V \right],$$

или через затабулированную функцию  $f(T)$ :  
для газов

$$F(T, V, \nu) = \nu \left[ e_0 - RT \left( 1 + f(T) + \ln \left( \frac{p_0 V}{\nu RT} \right) \right) \right],$$

$$e(T) = e_0 + RT^2 \frac{\partial f(T)}{\partial T} - RT,$$

$$h(T, p) = e_0 + RT^2 \frac{\partial f(T)}{\partial T},$$

где  $e$  и  $h$  — внутренняя энергия и энтальпия на моль вещества,  $e_0$  — энергия формирования одного моля молекул из атомов при нуле Кельвина;

для конденсированных компонентов:

$$F(T, V, \nu) = \nu [e_0 - RT(1 + f(T))],$$

$$e(T) = e_0 + RT^2 \frac{\partial f(T)}{\partial T} - \frac{p_0 \mu}{\rho_0},$$

$$h(T, p) = e_0 + RT^2 \frac{\partial f(T)}{\partial T} + \frac{(p - p_0)\mu}{\rho_0},$$

где  $\mu$  — молярная масса компонента,  $\rho_0$  — его неизменная плотность.

В качестве примера на рис. 1–3 приведены зависимости внутренней энергии  $E$  и теплоемкости  $c_v/R$  ряда компонентов.

Атом гелия представляет собой хороший пример системы без внутренних степеней свободы, в широком диапазоне температур его теплоемкость полностью определяется тремя поступательными степенями свободы и составляет  $3/2R$  (рис. 1).

Молекула азота  $N_2$  имеет много внутренних степеней свободы, и ее зависимость теплоемкости от температуры гораздо сложнее: при  $T \leq 500$  К основной вклад дают три поступательные и две вращательные степени свободы ( $c_v = 5/2R$ ), при больших температурах размораживаются колебания ( $c_v = 7/2R$ ), при

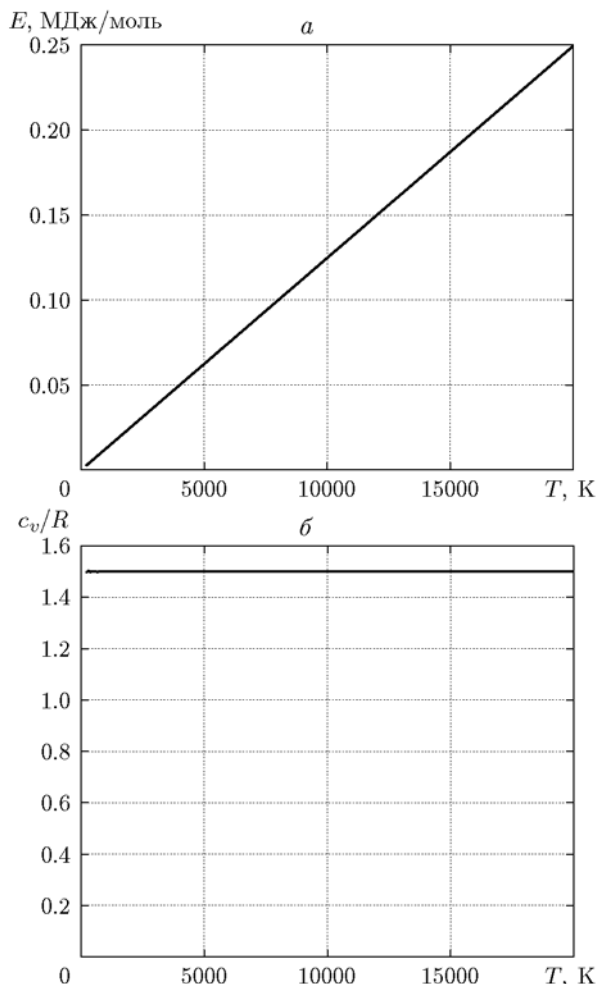


Рис. 1. Зависимости внутренней энергии (а) и теплоемкости (б) от температуры одного моля атомов гелия

$T > 10000$  К появляются возбужденные электронные состояния (рис. 2).

Затабулированная зависимость внутренней энергии от температуры позволяет описать сложную зависимость теплоемкости от температуры и фазовый переход плавления для графита (рис. 3).

Для определения термодинамических характеристик индивидуальных компонентов использовались следующие источники: для базовых, относительно несложных молекул — многотомный справочник под редакцией В. П. Глушко [2], пополненный томами V и VI [3], в том числе его электронная версия [4, 5]; для длинных углеводородов — данные из [11]. Современным местом, где активно аккумулируются термодинамические данные, является Национальный институт стандартов США [6].

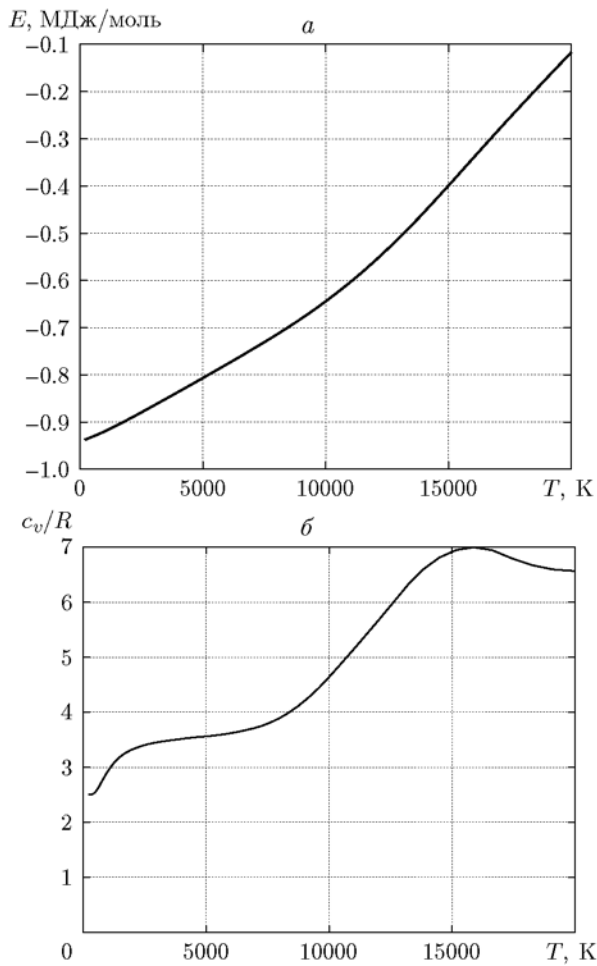


Рис. 2. Зависимости внутренней энергии (а) и теплоемкости (б) от температуры одного моля молекул азота

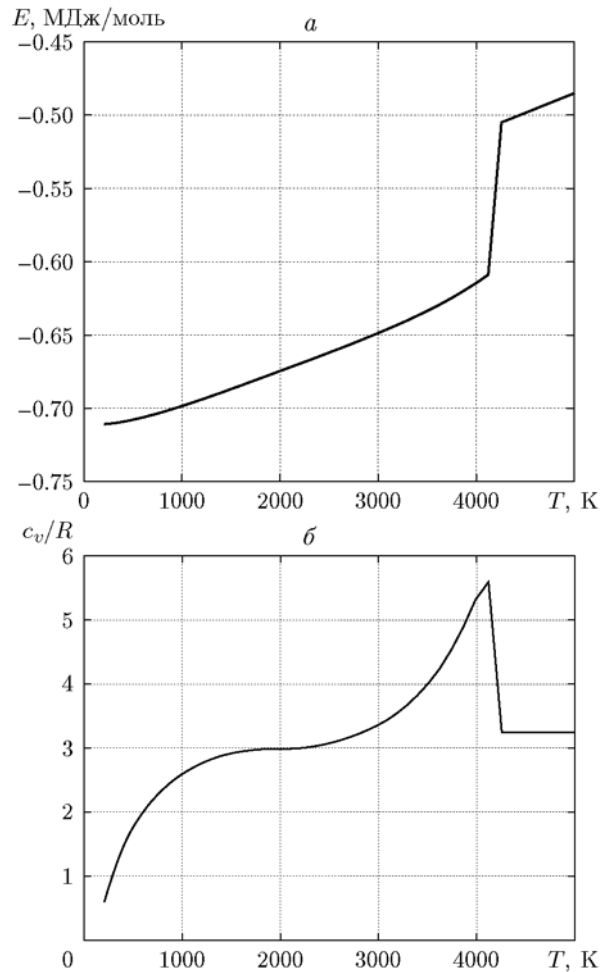


Рис. 3. Зависимости внутренней энергии (а) и теплоемкости (б) от температуры одного моля графита

Несмотря на разные стандарты представления термодинамических данных, для вычислений удалось использовать результаты разных литературных источников. Реализованный алгоритм позволяет в однообразном подходе количественно описать термодинамические характеристики как газовых, так и конденсированных компонентов.

### 1.2. Термодинамика смеси с замороженным химическим составом

Рассмотрим смесь известного химического состава из  $\nu_i$  молей перемешанных газобразных компонентов и взвеси конденсированных компонентов. Предполагая равновесие по температуре и давлению между компонентами, определим необходимые параметры. Масса смеси  $M = \sum_i \nu_i \mu_i$ , где суммирование прово-

дится по всем компонентам. Полная плотность  $\rho = M/V$ . Объем, занимаемый газовыми компонентами,  $V_g = V - \sum_i \nu_i \mu_i / \rho_0$ , где суммирование проводится по конденсированным компонентам. Полное давление всех газовых компонентов  $p = \sum_i \nu_i RT / V_g$ , где суммирование ведется по всем газовым компонентам.

Через представленные выше соотношения выразим полную свободную энергию и приведенные на массу внутреннюю энергию и энтальпию:

$$F(T, V, \nu_1 \dots \nu_k) = \sum_i F_i(T, V_g, \nu_i),$$

$$E(T, \nu_1 \dots \nu_k) = \sum_i \nu_i e_i(T) / M,$$

$$H(T, p, \nu_1 \dots \nu_k) = \sum_i \nu_i h_i(T, p) / M.$$

В качестве базовых параметров для задания состояния смеси выберем химический состав, плотность и температуру. Описанный алгоритм позволяет численно определить давление, внутреннюю энергию на единицу массы и частные производные по базовым параметрам:

$$E(T, \rho, \nu_1 \dots \nu_k), p(T, \rho, \nu_1 \dots \nu_k), \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho, \left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right)_T, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho, \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T. \quad (3)$$

Все остальные термодинамические параметры вычисляются по следующим соотношениям:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho, \quad (4)$$

$$c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho + \left[\frac{p}{\rho^2} - \left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right)_T\right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho / \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T, \quad (5)$$

$$c_{sound} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S^{1/2} = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \frac{c_p}{c_v}\right]^{1/2}, \quad (6)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \frac{\rho}{p} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \frac{c_p \rho}{c_v p}, \quad (7)$$

где  $c_v$  и  $c_p$  — теплоемкость на единицу массы при постоянных объеме и давлении соответственно,  $c_{sound}$  — скорость звука,  $\gamma$  — показатель адиабаты.

### 1.3. Термодинамика реагирующей смеси

Для описания алгоритма поиска равновесного химического состава рассмотрим систему, в которой возможна одна прямая реакция диссоциации молекулы азота  $N_2$  на два атома азота  $N$  ( $N_2 \rightarrow 2N$ ) и одна обратная реакция синтеза молекулы  $N_2$  из двух атомов  $N$  ( $2N \rightarrow N_2$ ).

При фиксированных температуре, объеме и полном количестве молей атомов азота  $\nu_0$  термодинамическому равновесию соответствует минимум свободной энергии смеси:

$$\begin{aligned} F(T, V, \nu_{N_2}, \nu_N) = \\ = F_{N_2}(T, V, \nu_{N_2}) + F_N(T, V, \nu_N) = \min, \\ \nu_N + 2\nu_{N_2} = \nu_0. \end{aligned}$$

Для поиска минимума потенциала использовался численный алгоритм итеративного улучшения химического состава. Из условий баланса количеств компонентов выбирался начальный химический состав (количество молей  $\nu_{N_2}$  и  $\nu_N$ ): или произвольный, или исходя из хорошего начального приближения от предыдущих вычислений. По выбранному составу вычислялось текущее значение  $F_0$ . Проводилось варьирование состава вдоль прямой реакции:  $\nu'_{N_2} = \nu_{N_2} - \delta$ ,  $\nu'_N = \nu_N + 2\delta$ , где  $\delta$  — уменьшение количества молей  $N_2$ . Для измененного состава вычислялось пробное значение  $F' = F(\nu'_{N_2}, \nu'_N)$ , и, если оно оказывалось меньше текущего, пробный состав принимался в качестве текущего и повторялось варьирование состава вдоль прямой реакции. В противном случае проводилось варьирование состава вдоль обратной реакции:  $\nu'_{N_2} = \nu_{N_2} + \delta$ ,  $\nu'_N = \nu_N - 2\delta$ . Для измененного состава вычислялось пробное значение  $F' = F(\nu'_{N_2}, \nu'_N)$ , и, если оно было меньше текущего, пробный состав принимался в качестве текущего и повторялось варьирование состава вдоль обратной реакции. Если ни прямая реакция, ни обратная не снижали значения потенциала, шаг  $\delta$  уменьшался и процедура повторялась.

Таким образом, на любой стадии алгоритма имелось приближенное решение, которое улучшалось до необходимой точности. Характерная относительная точность вычисления состава  $10^{-6}$ . Этого вполне достаточно для устойчивой работы всего алгоритма вычисления термодинамических параметров и для определения газодинамических характеристик моделируемого течения.

Описанный выше алгоритм устойчиво работает с газовыми и конденсированными фазами в широком диапазоне температур, позволяет сквозным образом формировать и удалять конденсированные компоненты. На рис. 4 приведены равновесные химические составы смеси  $2H + O$  (вода) при температуре 300, 3 000 К.

По аналогичному алгоритму реализована «реакция» формирования равновесных фаз паров и конденсированных компонентов. Например, в смеси есть конденсированный углерод  $C_{cond}$  и газообразный  $C_{gas}$ . Между ними возможен обмен атомами, который можно представить в виде реакции  $1C_{cond} \leftrightarrow 1C_{gas}$ . Минимизируя свободную энергию смеси, можно найти равновесное соотношение между фазами (рис. 5).

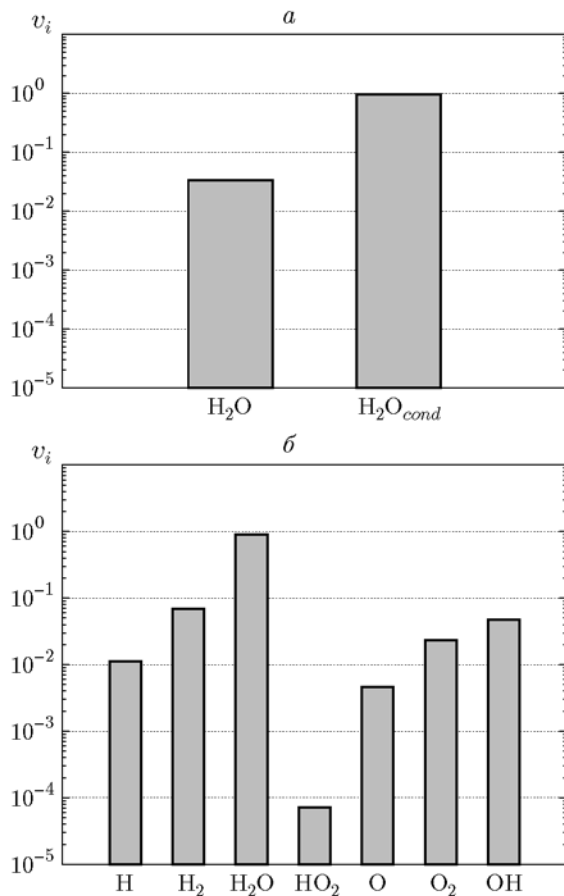


Рис. 4. Пример расчета равновесного химического состава смеси  $2H + O$  (вода) при температуре 300 (а) и 3000 К (б) (плотность  $1.0 \text{ kg/m}^3$ )

Для определения необходимых термодинамических величин использовались соотношения (2)–(7), но при этом химический состав принимался равновесным.

В расчетах тестировались две модели учета конденсированной фазы углерода:  $C_c$  — с возможностью формирования равновесной конденсированной фазы углерода,  $C_g$  — с запретом формирования конденсированного углерода. Из рис. 5 видно, что давление насыщенных паров углерода мало во всем диапазоне температур, реализующихся при детонации горючих газов. Пары углерода термодинамически очень невыгодны, и, как будет показано ниже, запрет формирования конденсированной фазы не приводит к существенному увеличению газообразного углерода. Его избыток соединяется с водородом, при этом формируются простые углеводороды ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ).

На рис. 5 и далее в качестве концентрации

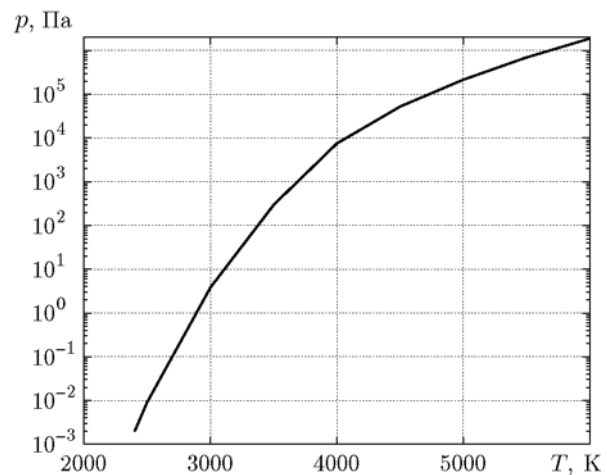


Рис. 5. Зависимость давления насыщенных паров углерода от температуры

газообразного углерода принималась суммарная концентрация полимеров углерода: C,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_5$ .

## 2. ПАРАМЕТРЫ ДЕТОНАЦИОННЫХ ТЕЧЕНИЙ

### 2.1. Построение ударной адиабаты

Для построения ударной адиабаты численно решалось нелинейное уравнение Гюгонио

$$E_2 - E_1 - \frac{p_2 + p_1}{2} \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) = 0.$$

При заданных начальных параметрах смеси ( $E_1$ ,  $p_1$  и  $\rho_1$ ) интенсивность волны фиксировалась заданием температуры  $T_2$ . В уравнении Гюгонио остается один неизвестный параметр  $\rho_2$ , который находился численно [12].

Примеры ударных адиабат для замороженного ( $p_{fr}$ ) и равновесного ( $p_{eq}$ ) составов смеси  $2H_2 + O_2$  в координатах давление — удельный объем представлены на рис. 6, а.

### 2.2. Построение детонационной адиабаты

Для определения параметров детонации Чепмена — Жуке численно строилась ударная адиабата реагирующей смеси горючих газов. На ней находилась точка с условием  $D = u + c$ , где  $D$  — скорость фронта волны,  $u$  — массовая скорость вещества за фронтом,  $c$  — равновесная скорость звука.

Пример соответствующих адиабат для смеси  $2H_2 + O_2$  в координатах скорость фронта — удельный объем представлен на рис. 6, б.

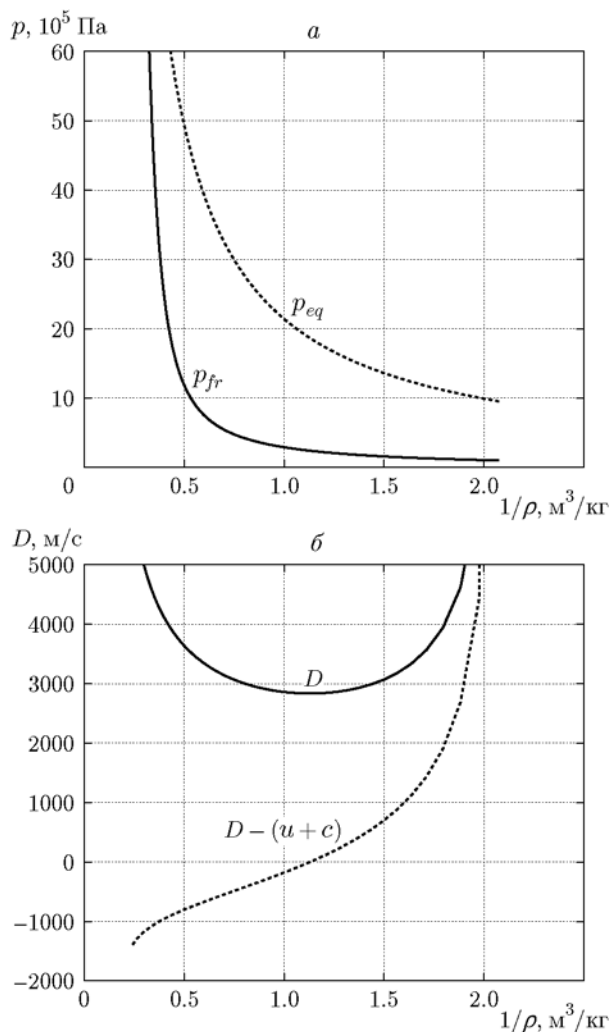


Рис. 6. Пример расчета замороженной и реагирующей ударных адиабат смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при начальных условиях  $T_0 = 300$  К,  $p_0 = 10^5$  Па. Зависимости давлений (а) и скоростей (б) от удельного объема

Видно, что для определения точки Чепмена — Жуге на ударной адиабате может быть использован любой критерий: точка касания прямой Михельсона и детонационной адиабаты, минимальная скорость фронта волны  $D$  и условие  $D = u + c$ . В данной работе для простоты реализации численного алгоритма использовался последний критерий для определения параметров детонации.

### 2.3. Сравнение с экспериментом

Для тестирования модели было проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных скоростей детонации смесей  $\alpha$  молей топлива и

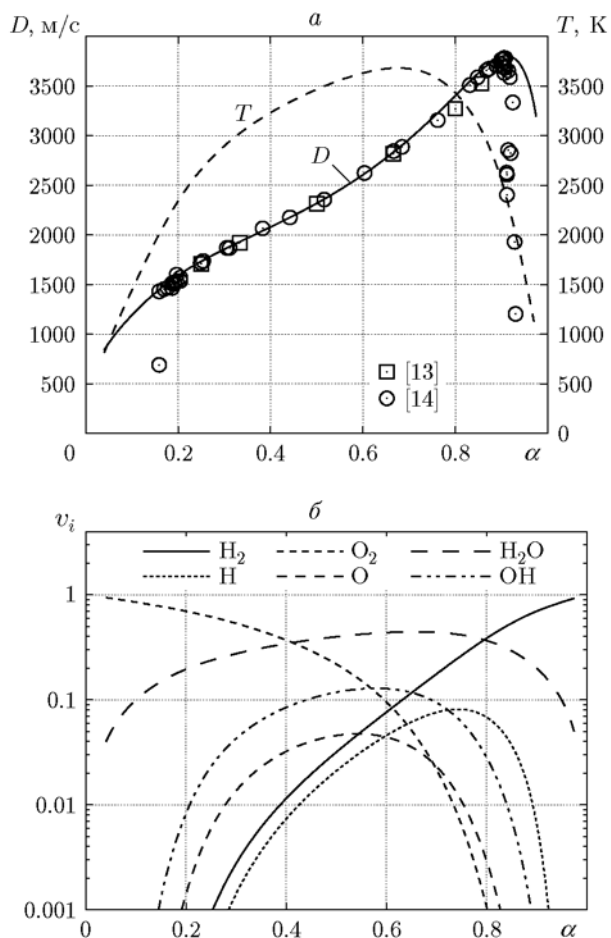


Рис. 7. Параметры детонации Чепмена — Жуге смеси на основе  $\text{H}_2$ : а — скорость волны и температура, б — химический состав

1 —  $\alpha$  молей окислителя  $\text{O}_2$ . Начальные условия для всех составов: температура смеси 298.15 К, давление  $10^5$  Па.

На всех представленных рисунках линии соответствуют расчету по модели:  $C_c$  — с возможностью формирования равновесных паров углерода и конденсированной фазы,  $C_g$  — с запретом формирования конденсированной фазы углерода; точками отмечены экспериментальные данные.

Смеси на основе  $\text{H}_2$  (водород) (рис. 7). Расчеты скорости детонационной волны хорошо соответствуют экспериментальным измерениям в широком диапазоне концентраций топлива, за исключением концентрационных пределов.

Смеси на основе  $\text{CH}_4$  (метан) (рис. 8). Расчеты скорости детонационной волны хорошо соответствуют экспериментальным измерениям

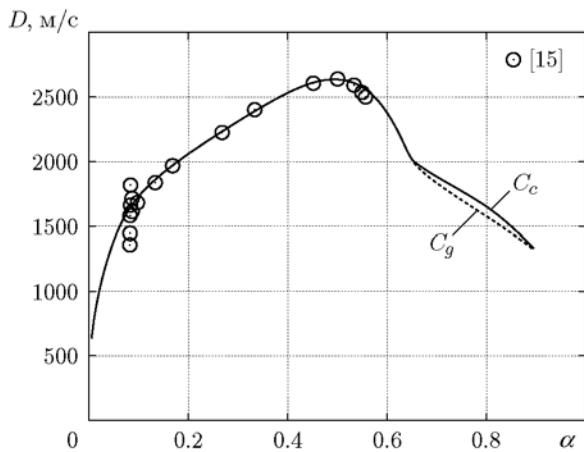


Рис. 8. Скорость детонации смеси на основе  $\text{CH}_4$

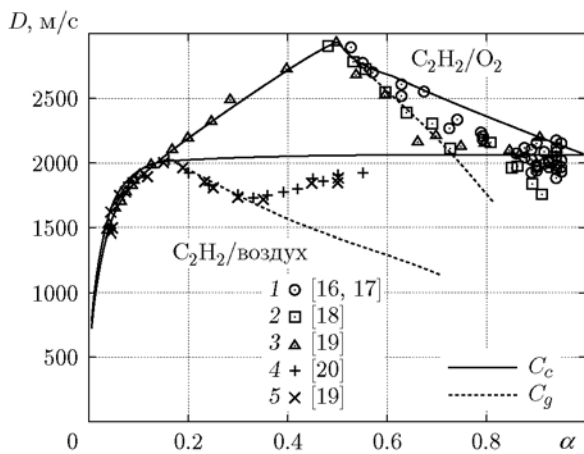
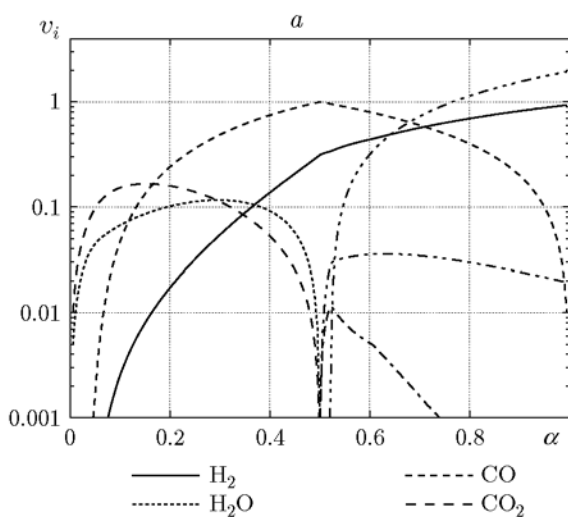


Рис. 9. Скорость детонации Чепмена — Жуге смеси на основе  $\text{C}_2\text{H}_2$ :

1–3 — смеси с кислородом, 4, 5 — с воздухом



ям в широком диапазоне концентраций топлива, за исключением концентрационных пределов. В области существования детонационных режимов равновесные пары углерода и конденсированная фаза не образуются.

Смеси на основе  $\text{C}_2\text{H}_2$  (ацетилен) (рис. 9). При доле топлива в смеси более 0.5 выделяется существенное количество конденсированного углерода (рис. 10,а). При запрете формирования конденсированной фазы пары углерода термодинамически невыгодны. Продукты реакции состоят из исходного ацетилена (рис. 10,б).

Ацетилен уверенно детонирует при значительном недостатке кислорода. Для смесей на его основе удается провести хорошее тестирование моделей с формированием равновесного конденсированного углерода и с запретом формирования. Обе модели не дают точного соответствия эксперименту и задают лишь рамки детонационных параметров. Модель с запретом формирования конденсированного углерода несколько лучше описывает экспериментальные данные.

Формулировка более комплексной модели, учитывающей частичную конденсацию углерода, улучшит описание экспериментальных данных по ацетилену, но это представляется преждевременным. Фактически только смеси ацетилена детонируют в условиях формирования значительного количества конденсированного углерода. Для других горючих газов концентрационные пределы детонации не позволяют

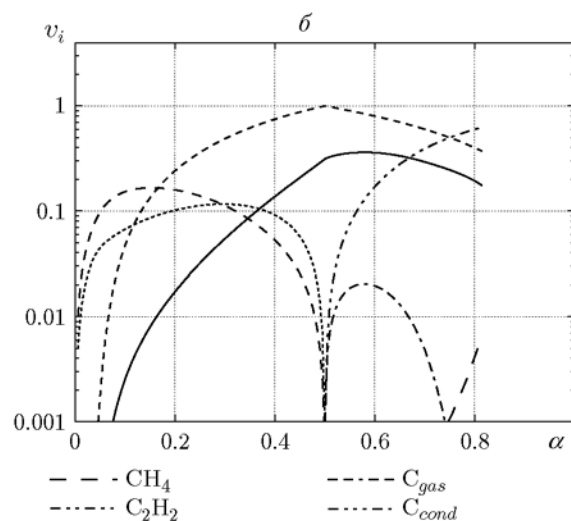


Рис. 10. Химический состав в точке Чепмена — Жуге для смеси на основе  $\text{C}_2\text{H}_2$ :

а — модель  $C_c$ , б — модель  $C_g$



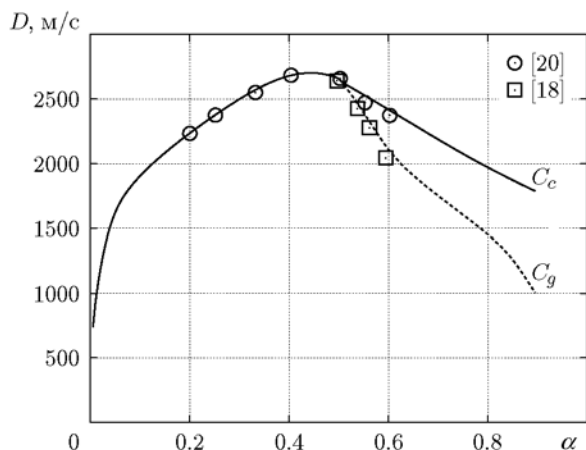


Рис. 11. Скорость детонации смеси на основе этилена

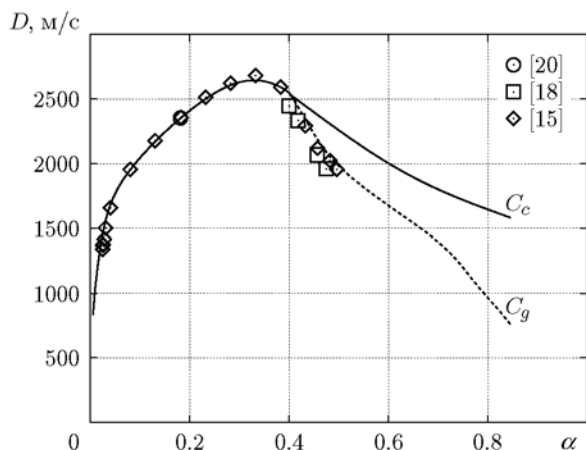


Рис. 12. Скорость детонации смеси на основе  $C_3H_6$

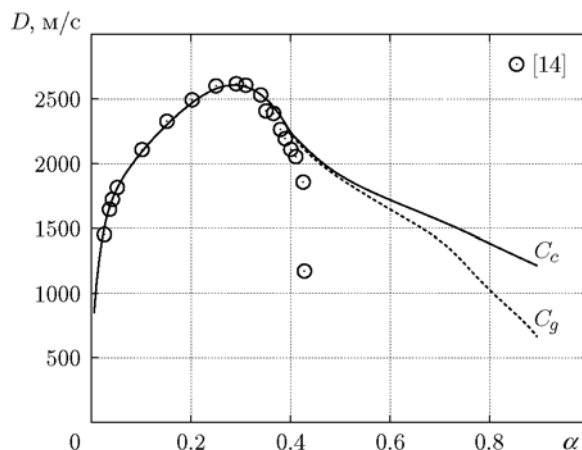


Рис. 13. Скорость детонации смеси на основе  $C_3H_8$

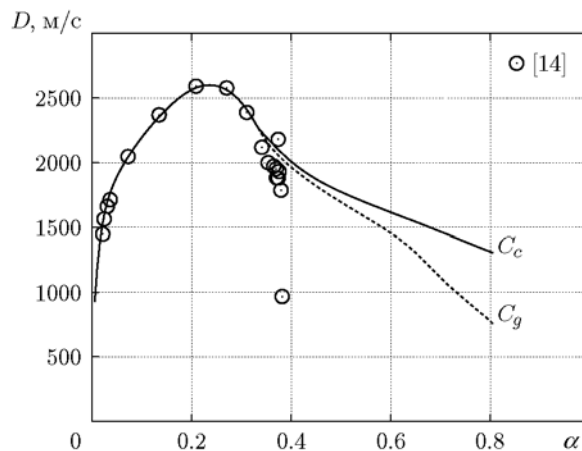


Рис. 14. Скорость детонации смеси на основе  $C_4H_{10}$

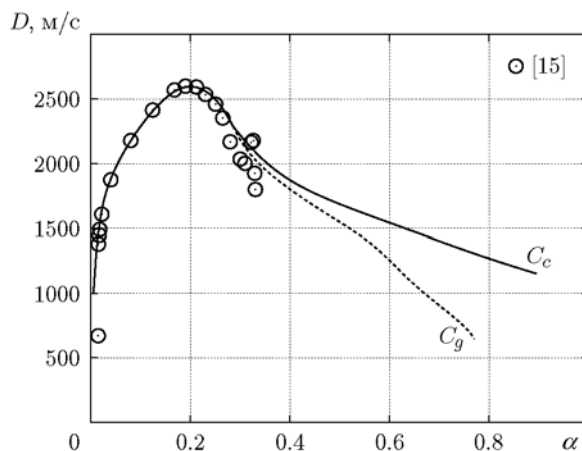


Рис. 15. Скорость детонации смеси на основе  $C_5H_{12}$

исследовать активное формирование конденсированного углерода.

Смеси на основе  $C_2H_4$  (этилен) (рис. 11). При доле топлива в смеси более 0.5 выделяется существенное количество конденсированного углерода. При запрете формирования конденсированной фазы пары углерода термодинамически невыгодны. В продуктах реакции формируется много ацетилена и метана. Модель с запретом формирования конденсированного углерода несколько лучше описывает зависимость скорости детонации от доли топлива в исходной смеси.

Смеси на основе  $C_3H_6$  (пропилен) (рис. 12). При доле топлива в смеси более 0.4 выделяется существенное количество конденсированного углерода. При запрете формирования конденсированной фазы пары

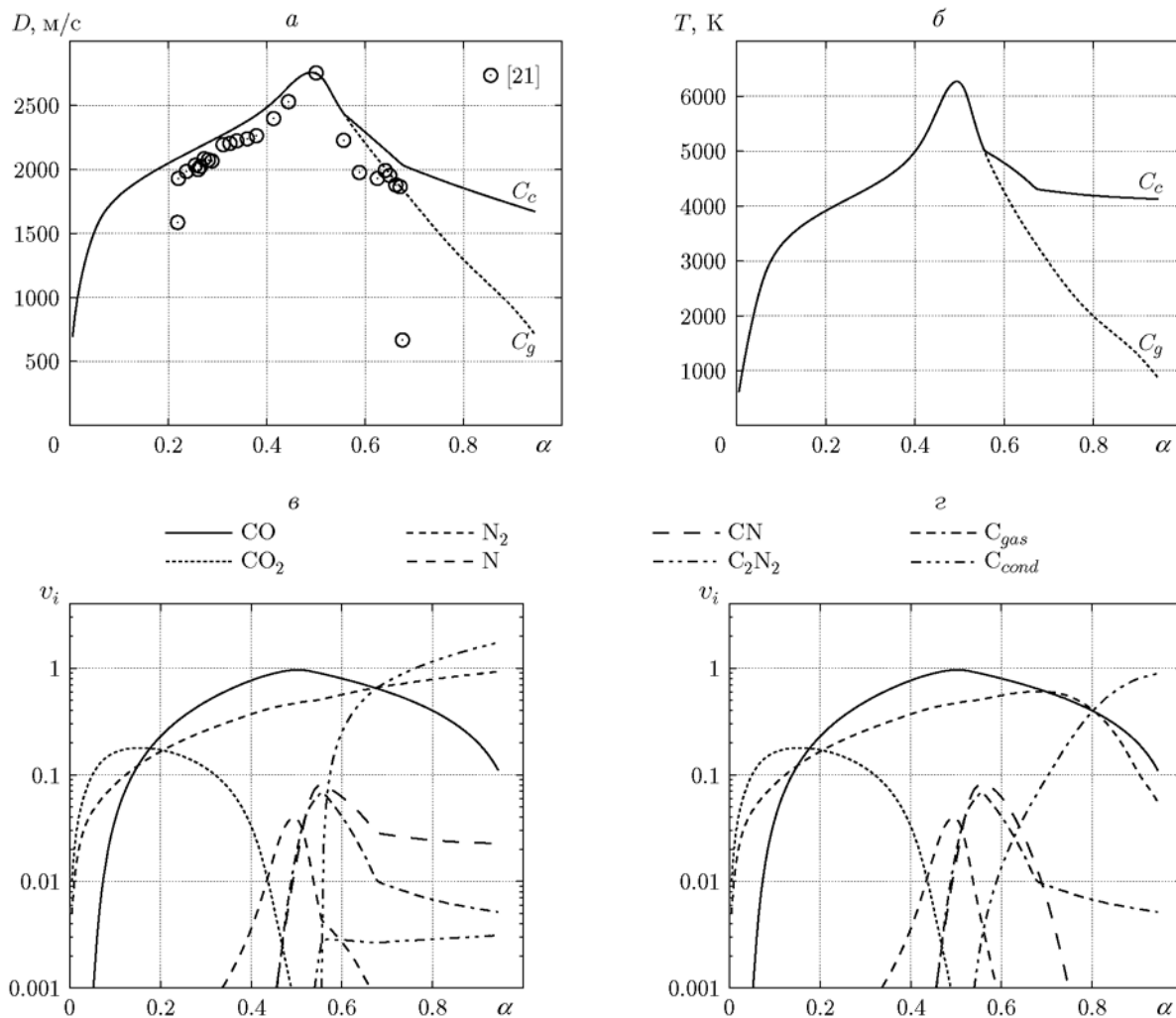


Рис. 16. Параметры детонации Чепмена — Жуге смеси на основе  $C_2N_2$ :  
 $a$  — скорость волны,  $b$  — температура,  $v, z$  — химический состав, расчет по модели  $C_c$  ( $\theta$ ), по модели  $C_g$  ( $\zeta$ )

углерода термодинамически невыгодны. В продуктах реакции формируется много ацетилена и метана. Модель с запретом формирования конденсированного углерода несколько лучше описывает зависимость скорости детонации от доли топлива в исходной смеси.

Смеси на основе  $C_3H_8$  (пропан) (рис. 13). В области концентрационных пределов доля конденсированного углерода в продуктах детонации мала. Нельзя отдать предпочтение какой-либо модели.

Смеси на основе  $C_4H_{10}$  ( $n$ -бутан) (рис. 14). В области концентрационных пределов доля конденсированного углерода в продуктах детонации мала. Нельзя отдать предпочтение какой-либо модели.

Смеси на основе  $C_5H_{12}$  (пентан) (рис. 15). В области концентрационных пределов доля конденсированного углерода в продуктах детонации мала. Нельзя отдать предпочтение какой-либо модели.

Смеси на основе  $C_2N_2$  (дициан) (рис. 16). В составе смеси отсутствует водород. Это приводит к рекордным температурам детонации, до 6000 К, и отсутствию химических соединений, способных связать газообразный углерод. Даже при таких условиях доля газообразного углерода невелика и составляет менее 5 % от всего углерода в смеси.

В силу отмеченных особенностей детонационные характеристики горючей смеси на основе дициана могли бы прояснить механизм

конденсации углерода в продуктах взрыва. К сожалению, неполное соответствие моделей и эксперимента не дает возможности отдать предпочтение какой-либо модели.

### 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

С использованием методов статистической физики построена модель уравнения состояния реагирующей смеси разреженных газов и газозвеси конденсированных компонентов. Для определения детального равновесного химического состава рассматривается *NVT*-ансамбль и численно находится минимум свободной энергии смеси из всех возможных компонентов. Зная химический состав, давление можно вычислить по уравнению состояния идеального газа, а внутреннюю энергию — по табличным зависимостям, зависящим только от температуры.

На основе описанного алгоритма разработан программный комплекс в виде библиотеки на языке программирования C++ и утилит с веб-интерфейсом (<http://ancient.hydro.nsc.ru/chem>), позволяющим проводить онлайн-расчеты термодинамических параметров реагирующих газов и ряда простых газодинамических течений, в том числе детонационных волн.

Возможности программного комплекса.

- Вычисление равновесного химического состава смеси газов на основе элементов He, Ne, Ar, Kr, Xe, H, C, N, O, Al, Si, S, Fe в широком диапазоне температур, для ряда компонентов — в промежутке 200 ÷ 20 000 К.

- Вычисление ряда термодинамических параметров при заданных температуре и плотности смеси: равновесный химический состав, давление, энтальпия, внутренняя энергия, теплоемкость, показатель адиабаты равновесный и замороженный.

- Решение уравнения Гюгонио и построение равновесных и замороженных ударных адиабат.

- Определение термодинамических параметров горения при  $v = \text{const}$ .

- Определение параметров стационарных детонационных волн.

- Учтена возможность формирования конденсированных фаз C, H<sub>2</sub>O, S, SiO<sub>2</sub>, Si, Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeS, FeS<sub>2</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Проведено тестирование алгоритма путем сравнения рассчитанных и экспериментальных скоростей детонации для широкого набора

топливокислородных смесей (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>). Показано хорошее согласие при избытке кислорода и отсутствии в продуктах взрыва конденсированного углерода.

Для большинства углеводородных топлив концентрационный предел не позволяет рассматривать стационарные детонационные режимы со значительным выделением конденсированного углерода. Исключение составили смеси на основе ацетилена, устойчиво детонирующие при недостатке кислорода, для которых обе модели плохо описывают экспериментальные данные. Для лучшего описания требуется комбинированная модель с учетом частичного формирования конденсированной фазы углерода и дополнительные экспериментальные данные.

Имеющиеся экспериментальные данные лучше описываются моделью с запретом формирования конденсированного углерода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Ю. А., Топчийн М. Е. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газаз // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 3. — С. 393–404.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / под ред. В. П. Глушко. — Т. I–IV. — М.: Наука, 1978–1982.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / под ред. В. Иориш. — Т. V, VI. — URL: <http://www.chem.msu.su/Zn>.
4. Belov G. V., Dyachkov S. A., Levashov P. R., Lomonosov I. V., Minakov D. V., Morozov I. V., Sineva M. A., Smirnov V. N. The IVTANTHERMO-Online database for thermodynamic properties of individual substances with web interface // J. Phys.: Conf. Ser. — 2018. — V. 946. — 012120. — DOI: 10.1088/1742-6596/946/1/012120.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. База данных Ивтантермо. — <http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan>.
6. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 / P. J. Linstrom, W. G. Mallard (Eds). — DOI: 10.18434/T4D303. — <https://webbook.nist.gov/chemistry>.
7. Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (FACT). — <https://www.factsage.com>.
8. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. — <https://cearun.grc.nasa.gov>.
9. Sanford G., McBride B. Computer program for calculation of complex chemical

- equilibrium compositions and applications: Tech. Rep. / NASA. — 1994. — <https://ntrs.nasa.gov/citations/19950013764>.
10. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Теоретическая физика. Т. V: Статистическая физика. Ч. 1. — М.: Физматлит, 2001.
  11. **Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.** Химическая термодинамика органических соединений. — М.: Мир, 1971.
  12. **GNU Scientific Library Reference Manual** / M. Galassi et al. — 3rd Ed. — 2009. — ISBN 0954612078. — <http://www.gnu.org/software/gsl>.
  13. **Vasilev A. A., Valishev A. I., Vasilev V. A.** Detonation hazards of hydrogen mixtures // Proc. of the colloq. on gas, vapor, hybrid and fuel — air explosions. — 1998. — P. 392–395.
  14. **Michels H. J.** Marginal detonation in Hydrocarbon — Oxygen mixtures: PhD Theses. — Imperial College of Science, Technology, 1967.
  15. **Michels H. J., Munday G., Ubbelohde A. R.** Detonation limits in mixtures of oxygen and homologous hydrocarbons // Proc. Roy. Soc. A. — 1970. — V. 319. — P. 461–477.
  16. **Wagner H. G.** Soot formation in combustion // Proc. 17th Symp. (Int.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1979. — P. 3–19.
  17. **Dorge K. J., Stephan F., Wagner H. G.** Acetylene detonations near the upper limit of detonability // Proc. 17th Int. Colloquium on the Dynamics of Explosion and Reactive Systems (ICDERS-1999), July 25–30. — Univ. Heidelberg IWR, 1999.
  18. **Батраев И. С., Васильев А. А., Ульяницкий В. Ю., Шгерцер А. А., Рыбин Д. К.** Исследование газовой детонации переобогащенных смесей углеводородов с кислородом // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 2. — С. 89–97. — DOI: 10.15372/FGV20180210.
  19. **Breton J.** Recherches sur la detonation des melanges gazeux: Theses Faculte des Sciences, Univ. Nancy, 1936.
  20. **Васильев А. А., Пинаев А. В.** Образование углеродных кластеров в волнах горения и детонации газовых смесей // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 81–94.
  21. **Munday G., Ubbelohde A. R., Wood I. F.** Marginal detonation in cyanogenoxygen mixtures // Proc. Roy. Soc. A. — 1968. — P. 306, N 485. — P. 179–184.

*Поступила в редакцию 04.03.2021.*

*Принята к публикации 21.04.2021.*

---