

Уравнение состояния реагирующих газов для задач горения и взрыва

Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН
Прууэл Э.Р., Васильев А.А.

15 мая 2021 г.

Оглавление

1	Уравнение состояния реагирующих газов	5
1.1	Модель термодинамики реагирующих газов	7
1.1.1	Термодинамика одной химической компоненты	7
1.1.2	Термодинамика смеси с замороженным химическим составом	11
1.1.3	Термодинамика реагирующей смеси	12
1.2	Параметры детонационных течений	14
1.2.1	Построение ударной адиабаты	14
1.2.2	Построение детонационной адиабаты	15
1.2.3	Сравнение с экспериментом	15
2	Параметры детонации Чепмена-Жуге	23
2.1	Смеси на основе алканов	23
2.1.1	C_1H_4 . Смеси на основе метана и кислорода	23
2.1.2	C_2H_6 . Смеси на основе этана и кислорода	25
2.1.3	C_3H_8 . Смеси на основе пропана и кислорода	26
2.1.4	C_4H_{10} . Смеси на основе бутана и кислорода	27
2.1.5	C_4H_{10} . Смеси на основе изобутана и кислорода	28
2.1.6	C_5H_{12} . Смеси на основе пентана и кислорода	29
2.1.7	C_6H_{14} . Смеси на основе гексана (жидкость) и кислорода	30
2.1.8	C_7H_{16} . Смеси на основе гептана (жидкость) и кислорода	31
2.1.9	C_8H_{18} . Смеси на основе октана (жидкость) и кислорода	32
2.2	Смеси на основе алкенов	33
2.2.1	C_2H_4 . Смеси на основе этена и кислорода	33
2.2.2	C_3H_6 . Смеси на основе пропена и кислорода	34
2.2.3	C_4H_8 . Смеси на основе бутена (альфа) и кислорода	35
2.2.4	C_5H_{10} . Смеси на основе пентен (жидкость) и кислорода	36
2.2.5	C_6H_{12} . Смеси на основе гексена (жидкость) и кислорода	37
2.2.6	$C_{12}H_{24}$. Смеси на основе додецена (жидкость) и кислорода	38
2.3	Смеси на основе алкинов	39
2.3.1	C_2H_2 . Смеси на основе этина и кислорода	39
2.3.2	C_3H_4 . Смеси на основе пропина и кислорода	40

2.3.3	C_4H_6 . Смеси на основе бутина и кислорода	41
2.3.4	C_4H_2 . Смеси на основе бутадина (диацетилен) и кислорода	42
2.4	Смеси на основе алкадиенов	43
2.4.1	C_3H_4 . Смеси на основе пропадиена и кислорода	43
2.5	Смеси на основе других горючих газов	44
2.5.1	H_2 . Смеси на основе водорода и кислорода	44
2.5.2	C_2N_2 . Смеси на основе дициана и кислорода	45
2.5.3	SiH_4 . Смеси на основе силана и кислорода	46
2.6	Смеси на основе газозвесей	47
2.6.1	C_{cond} . Смеси на основе газозвеси графита в кислороде .	47
2.6.2	Al_{cond} . Смеси на основе газозвеси алюминия в кислороде	48
2.6.3	S_{cond} . Смеси на основе газозвеси серы в кислороде . . .	49

Список литературы

Глава 1

Уравнение состояния реагирующих газов

Используя методы статистической физики построена термодинамика реагирующей смеси разреженных газов и конденсированных компонент. Для определения детального равновесного химического состава, рассматривается NVT ансамбль и численно находится минимум свободной энергии смеси всех возможных компонент. Для определения энтальпий и свободных энергий химических соединений используются табличные данные (В.П. Глушко, Сталл Д.).

Программный комплекс имеет несколько уровней использования: веб интерфейс (<http://ancient.hydro.nsc.ru/chem>), позволяющий легко проводить онлайн расчеты термодинамических параметров реагирующих газов и ряда простых газодинамических течений; библиотека на языке программирования c++ для встраивания в другие приложения и база данных термодинамических характеристик химических компонент.

Ресурс разработан при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ 12-01-00177-а).

Возможности.

- Вычисление равновесного химического состава смеси газов на основе элементов *He, Ne, Ar, Kr, Xe, H, C, N, O, Al, Si, S, Fe* в диапазоне температур 200–20 000 К.
- Вычисление ряда термодинамических параметров: давление, энтальпия, внутренняя энергия, теплоемкости, показатель адиабаты равновесный и замороженный.
- Построение равновесных и замороженных ударных адиабат.
- Определение термодинамических параметров горения при $v=\text{const}$ и $p=\text{const}$.

- Определение параметров стационарных детонационных волн.
- Учтена возможность формирования конденсированных фаз C , H_2O , S , SiO_2 , Si , Fe , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeS , FeS_2 .

Реализованный подход успешно применяется для количественного предсказания энергетических и механических характеристик интенсивных течений. Для определения пожаро- и взрывоопасности смесей горючих газов и газовзвесей. Для проведения численных расчетов газодинамических течений с реальным уравнением состояния.

Для решения задач механики течения в условиях взрыва горючих газов необходимо уравнение состояния учитывающее формирование равновесного химического состава рассматриваемых компонент. Как отмечалось другими авторами [1] и как будет показано в данной работе, предположение равновесного состояния внутри молекулы и установление химического равновесия между компонентами хорошо количественно описывает 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 термодинамика отдельных молекул с учетом внутренних степеней свободы.
2. Определение равновесного химического состава и построение уравнения состояния смеси реагирующих компонент.
3. Решение газодинамических задач с учетом реального уравнения состояния.

Решения 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 Глушко В. П. [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 компонент

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. Один из примеров удачной реализации это 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.

1.1 Модель термодинамики реагирующих газов

1.1.1 Термодинамика одной химической компоненты

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

$$\ln(Z) = \ln \sum_n e^{-E_n/kT},$$

где суммирование ведется по всем энергетическим состояниям системы E_n , k – постоянная Больцмана. Используя неразличимость частиц, заменим сумму по всем состояниям системы из N частиц через сумму по энергетическим состояниям одной молекулы ε_k

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

Или для больших N

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

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, ε'_k – энергии внутренних степеней свободы, а ε^0 – энергия формирования молекулы из базовых химических компонент при нуле градусов Кельвина.

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

$$\ln(Z) = N \ln \left[e^{-\varepsilon^0/kT} e^{\frac{V}{N}} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/kT} \right],$$

где V объем системы.

Введем давление $p_0 = 101325$ Па, соответствующее условиям стандартного состояния газов согласно [2], и перепишем выражение через давление p :

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

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

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

или в переменных (T, V, N) :

$$\ln(Z) = N \left[-\varepsilon^0/kT + 1 + f(T) + \ln \left(\frac{p_0 V}{NkT} \right) \right]. \quad (1.1)$$

Выражение для статистической суммы (1.1) является ключевым. Все остальные термодинамические параметры химической компоненты 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 это энергия формирования одного моля молекул из атомов при нуле градусов Кельвина.

Для конденсированных компонент:

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

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

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

где μ молярная масса компоненты, ρ_0 ее неизменная плотность.

В качестве примера, на рисунках 1.1, 1.2, 1.3 приведены зависимости внутренней энергии и теплоемкости ряда компонент.

Атом гелия представляет хороший пример системы без внутренних степеней свободы, в широком диапазоне температур его теплоемкость полностью определяется тремя поступательными степенями свободы и составляет $3/2R$ (рис. 1.1).

Молекула азота N_2 имеет много внутренних степеней свободы, и ее зависимость теплоемкости от температуры гораздо сложнее: при температурах до 500 К основной вклад дают три поступательных и две вращательных степени свободы ($c_v = 5/2R$), при больших температурах размораживаются колебания ($c_v = 7/2R$), при температурах больше 10 000 К появляются возбужденные электронные состояния (рис. 1.2).

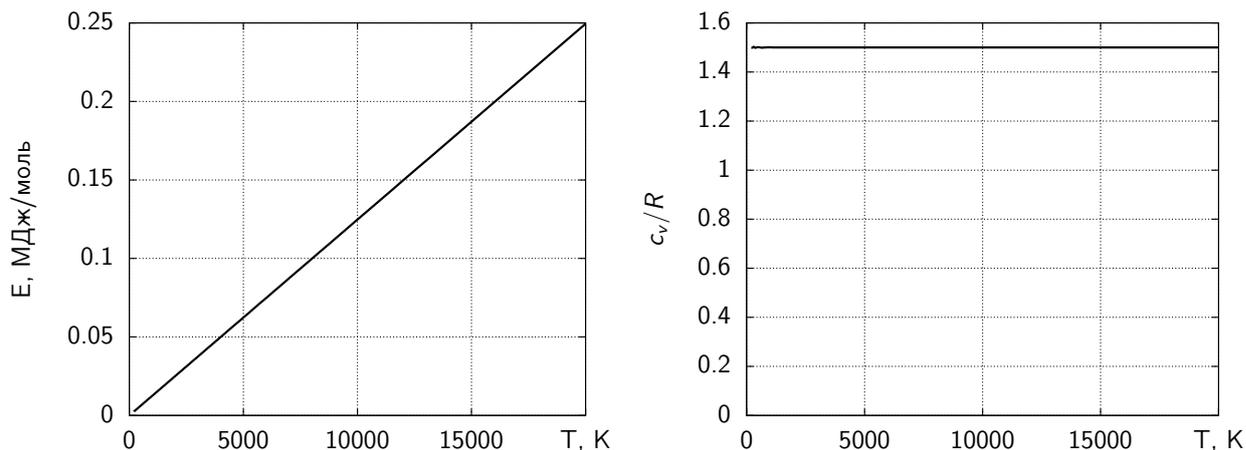


Рис. 1.1: Зависимости внутренней энергии и теплоемкости от температуры одного моля атомов He .

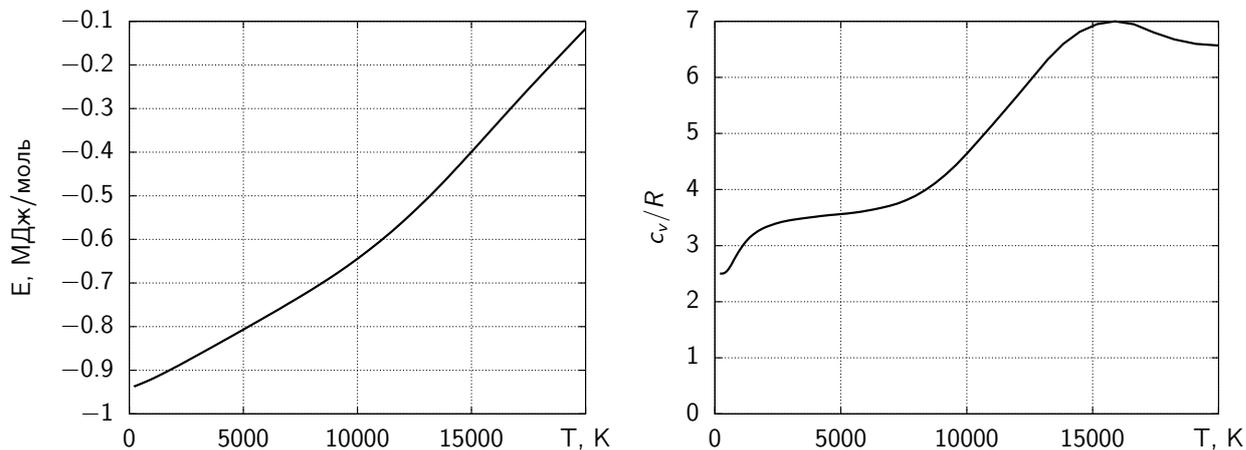


Рис. 1.2: Зависимости внутренней энергии и теплоемкости от температуры одного моля молекул N_2 .

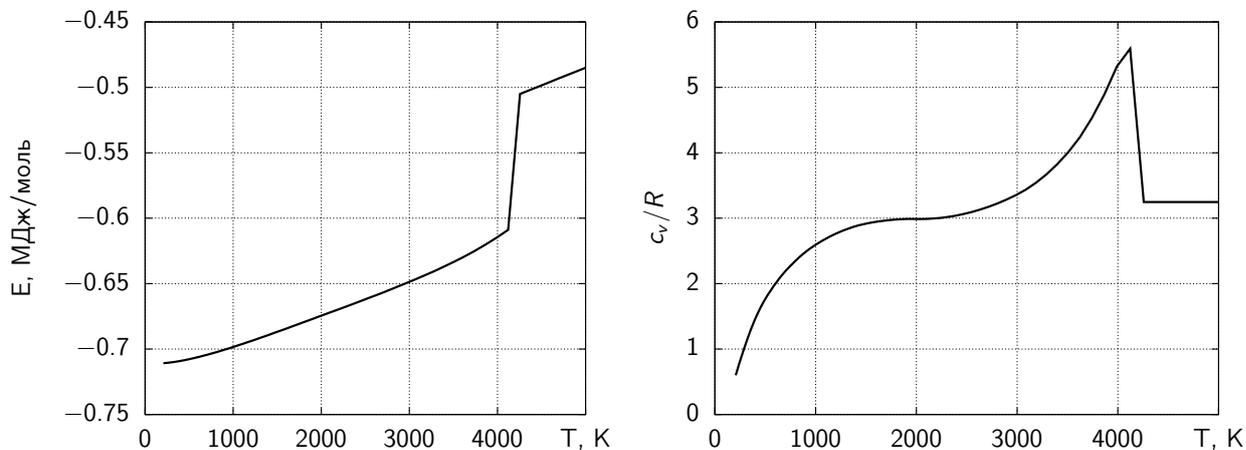


Рис. 1.3: Зависимости внутренней энергии и теплоемкости от температуры одного моля графита.

Затабулированная зависимость внутренней энергии от температуры позволяют описать сложную зависимость теплоемкости от температуры и фазовый переход плавления для графита (рис. 1.3).

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

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 компонент.

1.1.2 Термодинамика смеси с замороженным химическим составом

Рассмотрим смесь с известным химическим составом из ν_i молей перемешанных газообразных и взвеси конденсированных компонент. Предполагая равновесие по температуре и давлению между компонентами, определим необходимые параметры. Масса смеси $M = \sum_i \nu_i \mu_i$, где суммирование проводится 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 компонент $p = \sum_i \nu_i RT / V_g$, где суммирование ведется по всем газовым компонентам.

Через приведенные 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:

$$E(T, \rho, \nu_1 \dots \nu_k), \quad p(T, \rho, \nu_1 \dots \nu_k), \quad (1.2)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T. \quad (1.3)$$

Все остальные термодинамические параметры вычисляются по следующим соотношениям:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho, \quad (1.4)$$

$$c_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_\rho + \left(p/\rho^2 - \left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right)_T\right) \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho / \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T, \quad (1.5)$$

$$c_{sound} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S^{1/2} = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \frac{c_p}{c_v}\right]^{1/2}, \quad (1.6)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \frac{\rho}{p} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \frac{c_p \rho}{c_v p}, \quad (1.7)$$

где c_v и c_p теплоемкости приведенные на единицу массы при постоянном объеме и давлении соответственно, c_{sound} скорость звука, γ показатель адиабаты.

1.1.3 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 ($1N_2 \rightarrow 2N$) и одна обратная синтеза молекулы N_2 из двух атомов N ($2N \rightarrow 1N_2$).

При фиксированной температуре, объеме и полном количестве молей атомов азота ν_0 , термодинамическому равновесию соответствует минимум свободной энергии смеси:

$$F(T, V, \nu_{N_2}, \nu_N) = F_{N_2}(T, V, \nu_{N_2}) + F_N(T, V, \nu_N) = \min,$$

$$\nu_N + 2\nu_{N_2} = \nu_0.$$

Для поиска минимума потенциала использовался численный алгоритм итеративного улучшения химического состава. Из условий баланса количества компонент выбирался начальный химический состав (количество молей ν_{N_2} и ν_N): или произвольный или 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 δ – уменьшение количества молей N_2 . Для измененного состава вычислялось пробное значение $F' = F(N'_{N_2}, N'_N)$, если

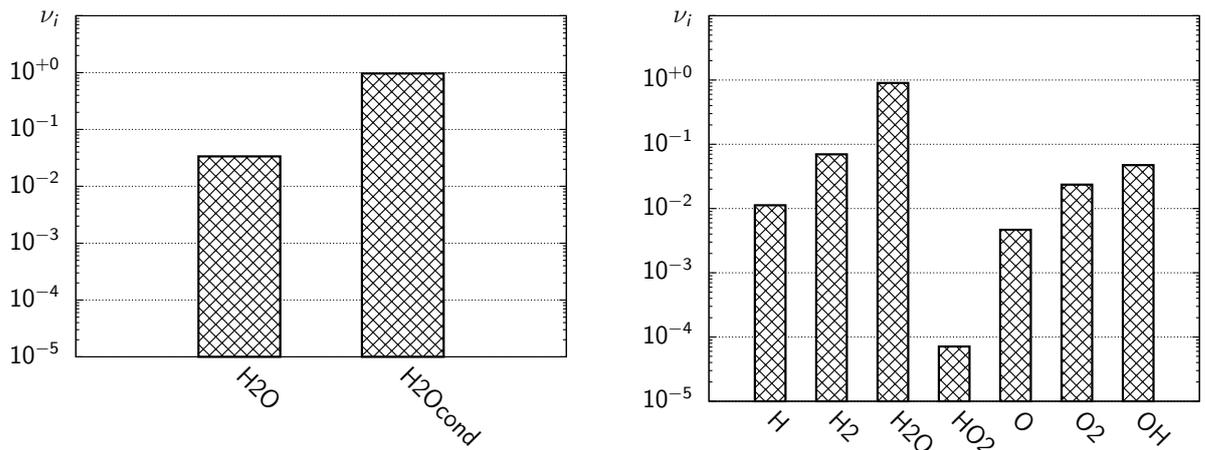


Рис. 1.4: Пример расчета равновесного химического состава смеси $2\text{H} + \text{O}$ (вода) при температуре 300 и 3 000 К. Плотность 1.0 кг/м^3 .

пробное значение меньше текущего, пробный состав принимался за текущий 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 $F' = F(\nu'_{N_2}, \nu'_N)$, если пробное значение меньше текущего, пробный состав принимался за текущий и повторялось варьирование состава вдоль обратной реакции.

Если ни прямая реакция, ни обратная не уменьшали значения потенциала – шаг δ уменьшался и процедура повторялась.

Таким образом, на любой стадии алгоритма имелось приближенное решение которое улучшалось до необходимой точности. Характерные относительные точности вычисления состава составляли 10^{-6} . Это 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 рисунке 1.4 приведены равновесные химические составы смеси $2\text{H} + \text{O}$ (вода) при температуре 300, 3 000 К.

По аналогичному алгоритму реализована "реакция" формирования равновесных фаз паров и конденсированных компонент. Например в смеси есть конденсированный углерод C_{cond} и газообразный C_{gase} . Между ними возможен обмен атомами. Это можно представить в виде реакции $1C_{cond} \leftrightarrow 1C_{gase}$. Минимизируя свободную энергию смеси можно найти равновесное соотношение между фазами (рис. 1.5).

Для определения необходимых термодинамических величин использова-

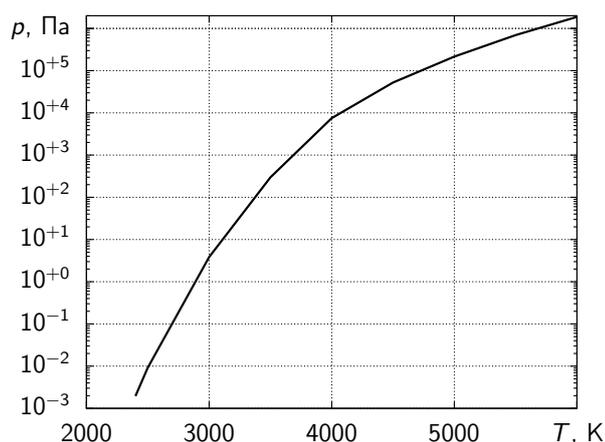


Рис. 1.5: Зависимость давления насыщенных паров углерода от температуры.

лись соотношения (1.2 – 1.7), но, при вычислениях использовался равновесный химический состав.

В расчетах тестировались две модели учета конденсированной фазы углерода: C_c – с возможностью формирования равновесной конденсированной фазой углерода; C_g – с запретом формирования конденсированного углерода. Из рисунка 1.5, 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, формирует простые углеводороды (CH_4 , C_2H_2).

На графике (рис. 1.5) и далее за концентрацию газообразного углерода принималась суммарная концентрация полимеров углерода: C , C_2 , C_3 , C_4 и C_5 .

1.2 Параметры детонационных течений

1.2.1 Построение ударной адиабаты

Для построения ударной адиабаты численно решалось нелинейное уравнение Гюгонио

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

При заданных начальных параметрах смеси (E_1 , p_1 и ρ_1) интенсивность волны фиксировалась заданием температуры T_2 . В уравнение Гюгонио остается один неизвестный параметр ρ_2 , который находился численно [12].

Примеры ударных адиабат для замороженного и равновесного химического состава смеси $2H_2 + O_2$ в координатах давление–удельный объем пред-

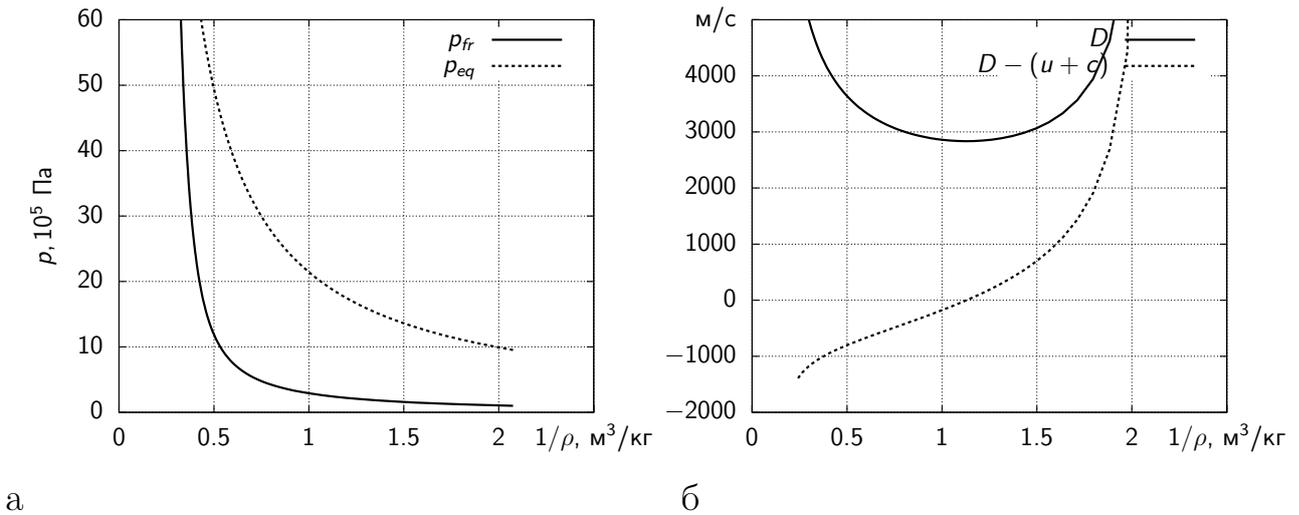


Рис. 1.6: Пример расчета замороженной и реагирующей ударных адиабат смеси $2H_2 + O_2$ для начальных условиях: $T_0 = 300$ К и $p_0 = 10^5$ Па. Приведены зависимости давлений (а) и скоростей (б) от удельного объема.

ставлены на рисунке 1.6, а.

1.2.2 Построение детонационной адиабаты

Для определения параметров детонации Чепмена-Жуге 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 массовой скорости–удельный объем представлен на рис. 1.6, б.

Из графиков (рис. 1.6) видно, что для определения точки Чепмена-Жуге на ударной адиабате, может быть использован любой критерий: точка касания прямой Михельсона и детонационной адиабаты на плоскости давление–объем, минимальная скорость фронта волны D и условие $D = u + c$. В данной работе, для простоты реализации численного алгоритма, для определения параметров детонации использовался последний критерий.

1.2.3 Сравнение с экспериментом

Для тестирования модели было проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных скоростей детонации смесей α молей топлива и $(1 - \alpha)O_2$ окислителя. Начальные условия для всех составов: температура смеси 298.15 К, давление 10^5 Па.

На всех представленных графиках, линии соответствуют расчету по модели, символами отмечены экспериментальные данные. Индексом C_c отме-

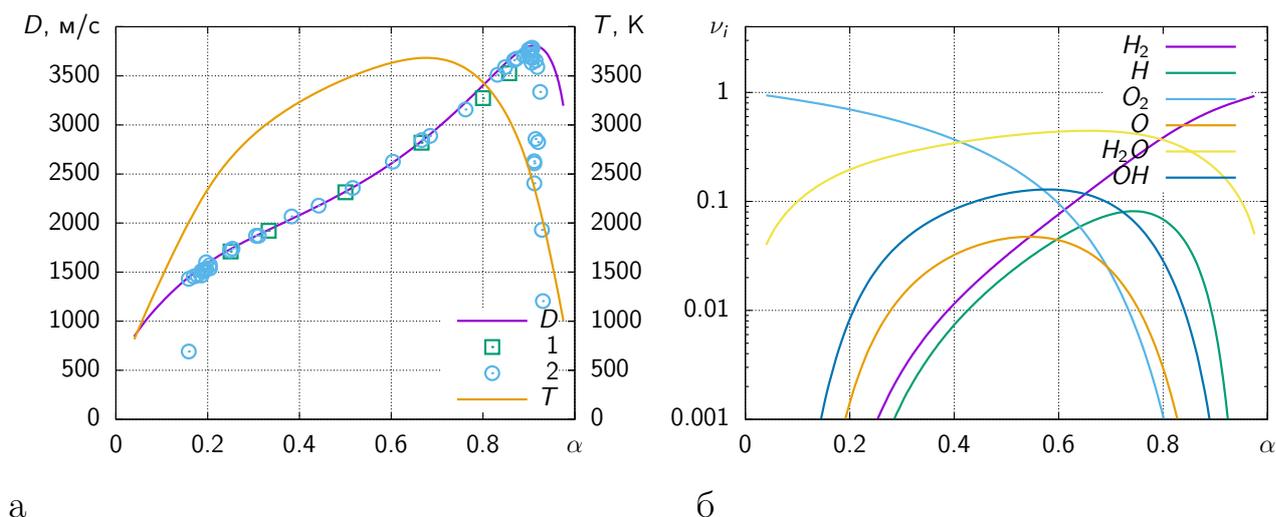


Рис. 1.7: Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси на основе H_2 (водорода). Скорость волны и температура (а): 1 – [13], 2 – [14]. Химический состав (б).

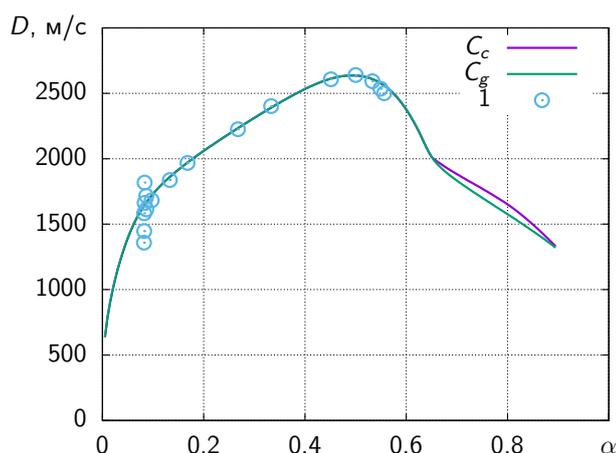


Рис. 1.8: Скорость детонации смеси на основе CH_4 (метан): 1 – [15].

чены расчеты с возможностью формирования равновесных паров углерода и конденсированной фазы. Индексом C_g отмечены расчеты с запрещенным формированием конденсированной фазы углерода.

Смеси на основе H_2 (водород) (рис. 1.7). Расчеты скорости детонационной волны хорошо соответствуют экспериментальным измерениям в широком диапазоне концентраций топлива, за исключением концентрационных пределов.

Смеси на основе CH_4 (метан) (рис. 1.8). Расчеты скорости детонационной волны хорошо соответствуют экспериментальным измерениям 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 C_2H_2 (ацетилен) (рис. 1.9). При доле топлива в смеси

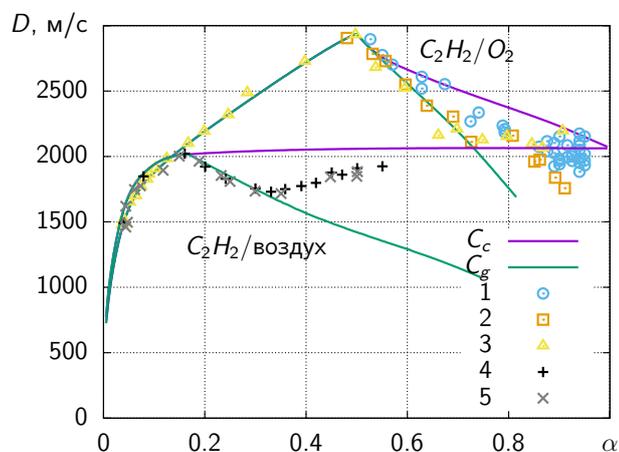


Рис. 1.9: Скорость детонации Чепмена-Жуге смеси на основе C_2H_2 (ацетилен) с кислородом: 1 – [16, 17], 2 – [18], 3 – [19]; с воздухом: 4 – [20], 5 – [19].

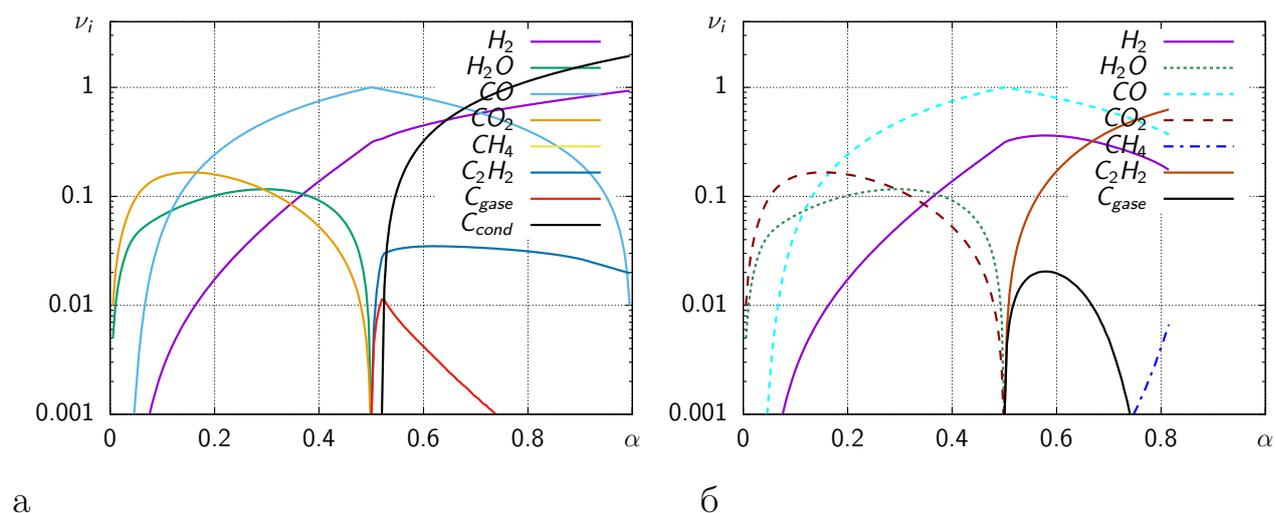


Рис. 1.10: Химический состав в точке Чепмена-Жуге для смеси на основе C_2H_2 (ацетилен): а – модель C_c , б – модель C_g .

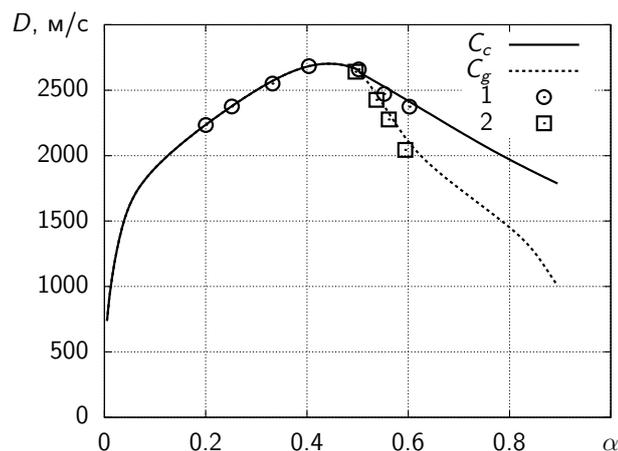


Рис. 1.11: Скорость детонации смеси на основе C_2H_4 (этилен): 1 – [20], 2 – [18].

более 0.5 выделяется существенное количество конденсированного углерода (рис. 1.10, а). При запрете формирования конденсированной фазы, пары углерода термодинамически невыгодны. Продукты реакции состоят из исходного ацетилена (рис. 1.10, б).

Ацетилен уверенно детонирует при значительном недостатке кислорода. Для смесей на его основе удастся провести хорошее тестирование моделей с формированием равновесного конденсированного углерода и с запретом. 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 исследовать активное формирование конденсированного углерода.

Смеси на основе C_2H_4 (этилена) (рис. 1.11). 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. 1.12). При доле топлива в смеси более 0.4 выделяется существенное количество конденсированного углерода. При запрете формирования конденсированной фазы, пары углерода термо-

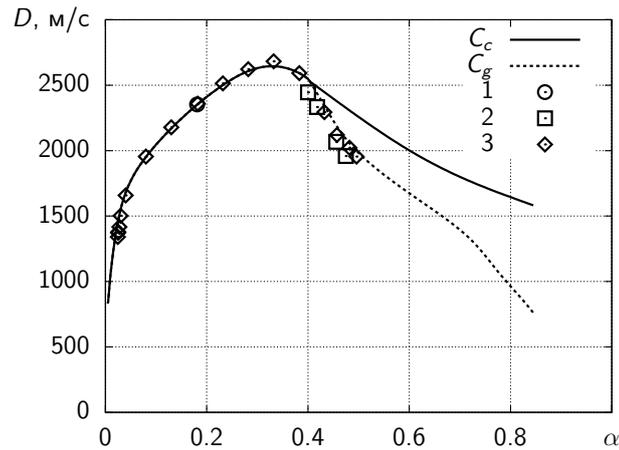


Рис. 1.12: Скорость детонации смеси на основе C_3H_6 (пропилен): 1 – [20], 2 – [18], 3 – [15].

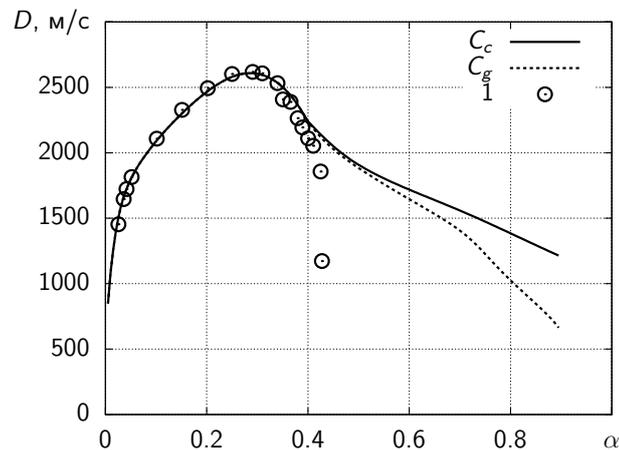


Рис. 1.13: Скорость детонации смеси на основе C_3H_8 (пропан): 1 – [14].

динамически 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. 1.13). В области концентрационных пределов доля конденсированного углерода в продуктах детонации мала. Нельзя отдать предпочтение какой-либо модели.

Смеси на основе C_4H_{10} (н бутан) (рис. 1.14). 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. 1.15). 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. 1.16). В составе смеси отсутству-

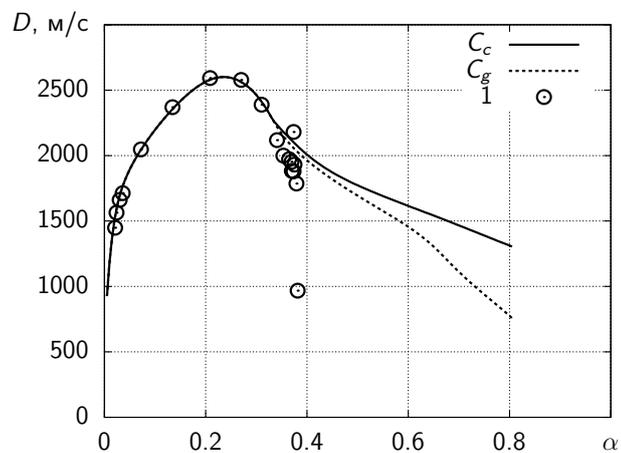


Рис. 1.14: Скорость детонации смеси на основе C_4H_{10} (н бутан): 1 – [14].

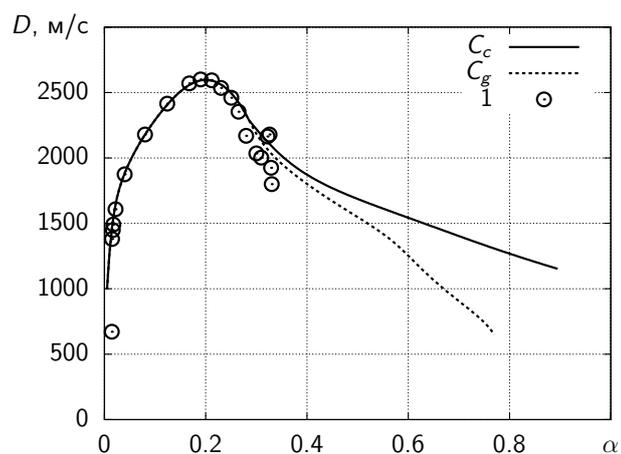


Рис. 1.15: Скорость детонации смеси на основе C_5H_{12} (пентан): 1 – [15].

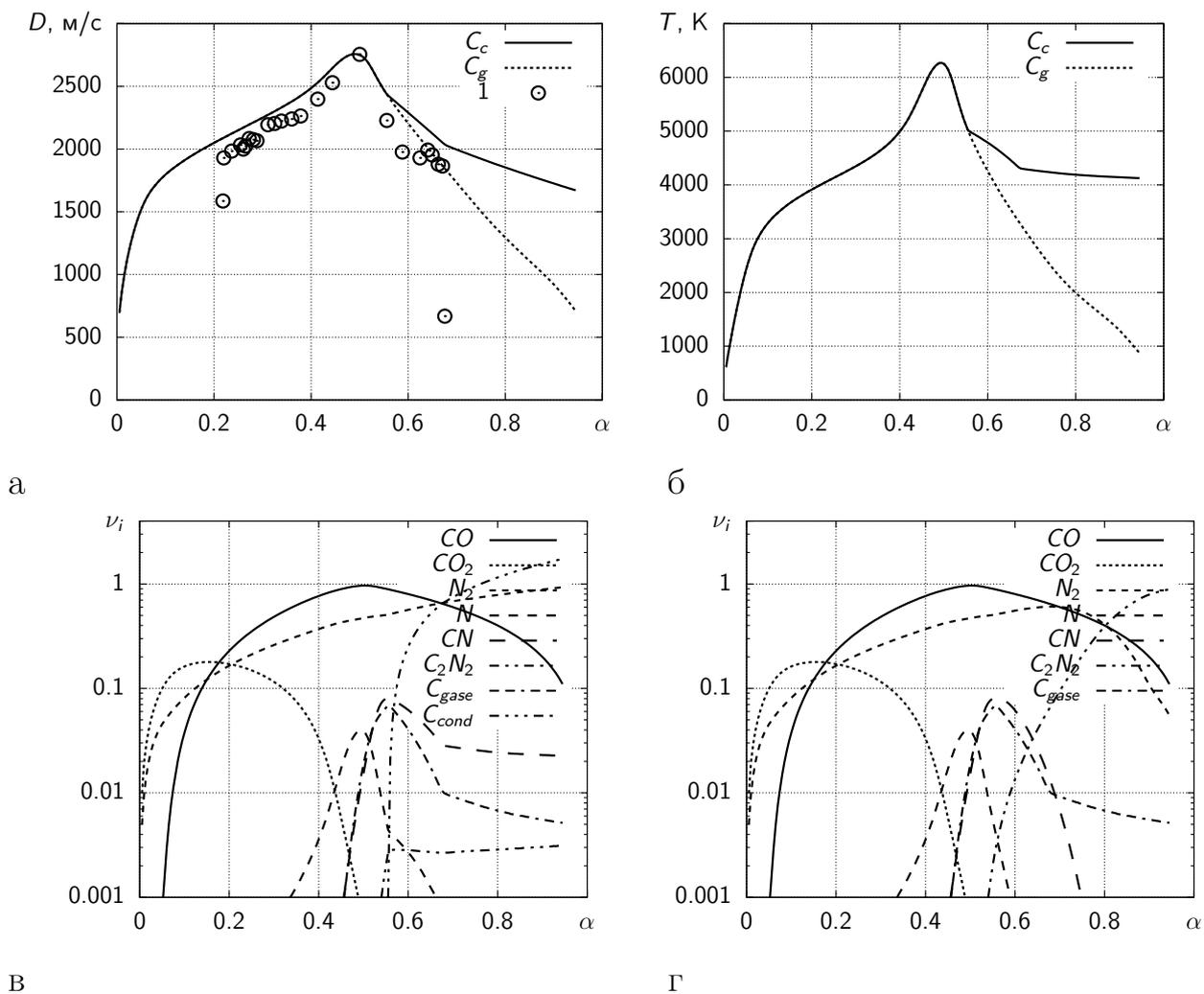


Рис. 1.16: Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси на основе C_2N_2 (дициан). Скорость волны (а): 1 – [21]. Температура (б). Химический состав: в – модель C_c , г – модель C_g .

ет водород. Это приводит к рекордным температурам детонации, до 6 000 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, ошибка соответствия моделей и эксперимента не дает возможности отдать предпочтение какой-либо модели.

Глава 2

Параметры детонации Чепмена-Жуге

В главе приводятся рассчитанные параметры детонации Чепмена-Жуге для смесей из горючих газов и газовзвесей с кислородом. В зависимости от мольного состава смеси α приведены графики следующих параметров: D – скорость детонационной волны, u – массовая скорость за фронтом волны, c_{fr} – замороженная скорость звука, c_{eq} – равновесная скорость звука, T – температура, p – давление, ν_i – моли вещества значимых компонент.

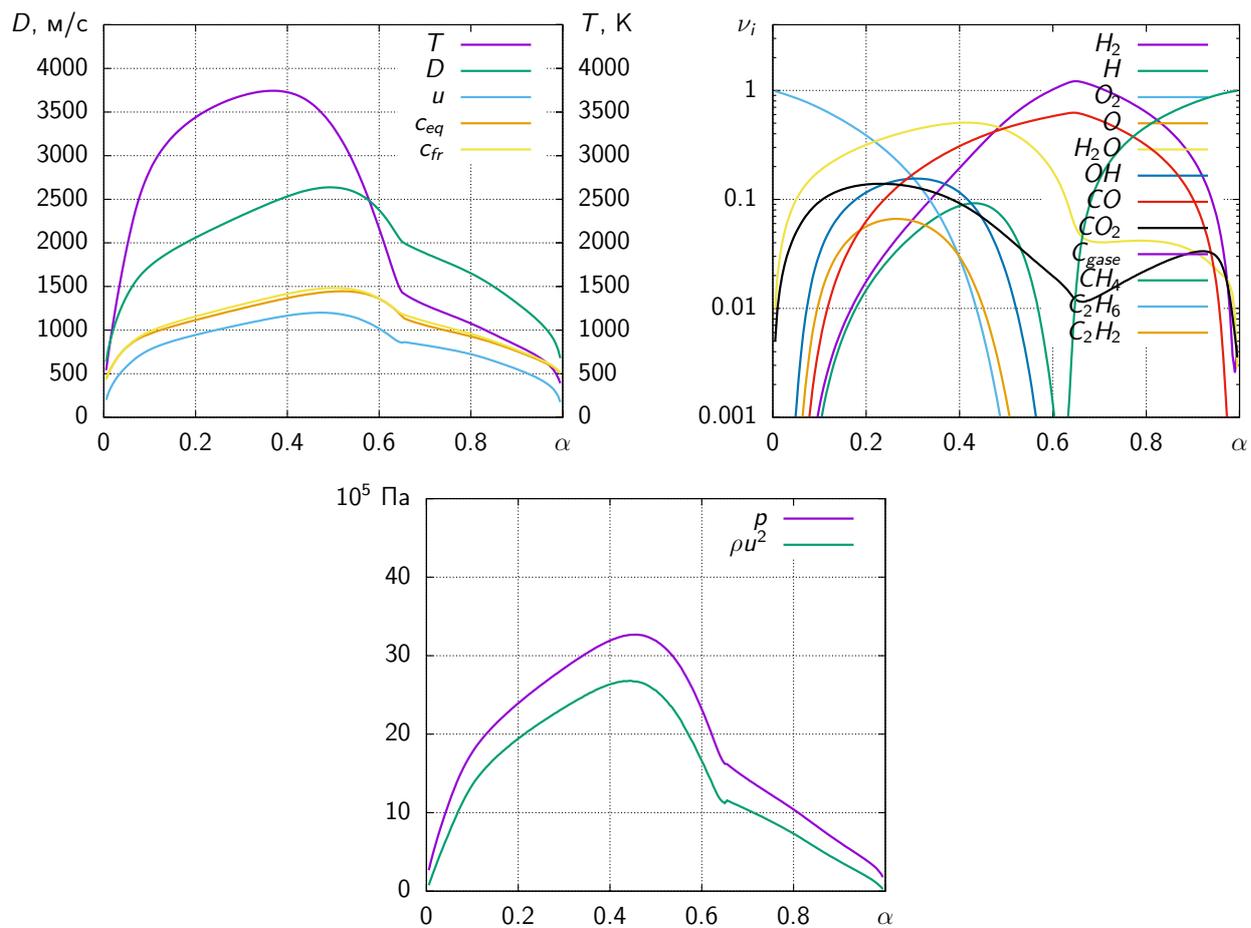
В расчетах для вычисления всех параметров предполагалось равновесие как по термодинамическим параметрам: по температуре химических компонент, по распределению энергии внутри молекулы по степеням свободы, химическому составу; так и по газодинамическим параметрам течения: массовой скорости и давлению.

За начальные условия принимались параметры смеси при температуре $T_0 = 298.15$ К и давлении $p_0 = 101325.0$ Па. При этих условиях вычислялись начальная плотность и внутренняя энергия смеси.

2.1 Смесии на основе алканов

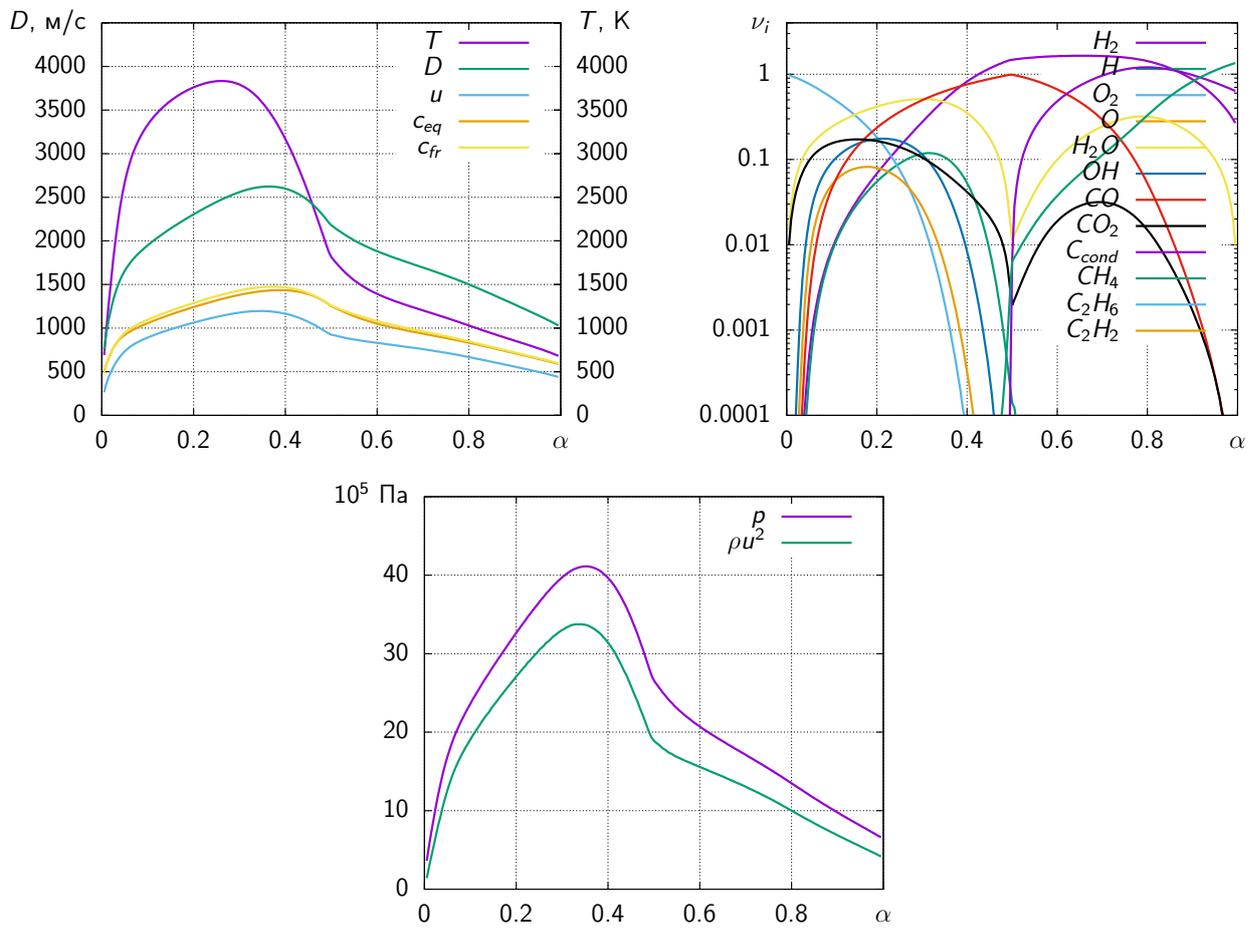
2.1.1 CH_4 . Смесии на основе метана и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha CH_4 + (1 - \alpha)O_2$.



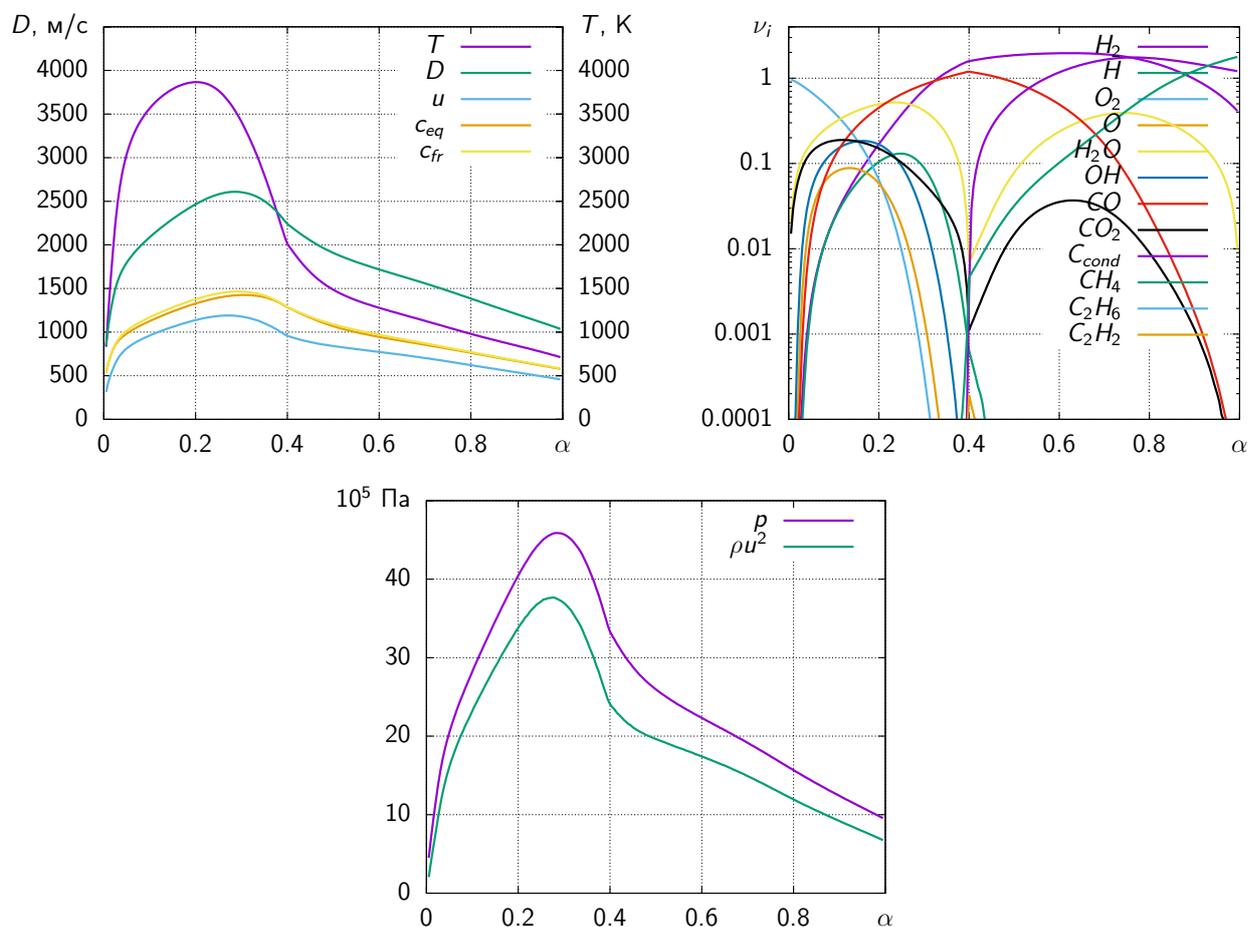
2.1.2 C_2H_6 . Смеси на основе этана и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_2H_6 + (1 - \alpha)O_2$.



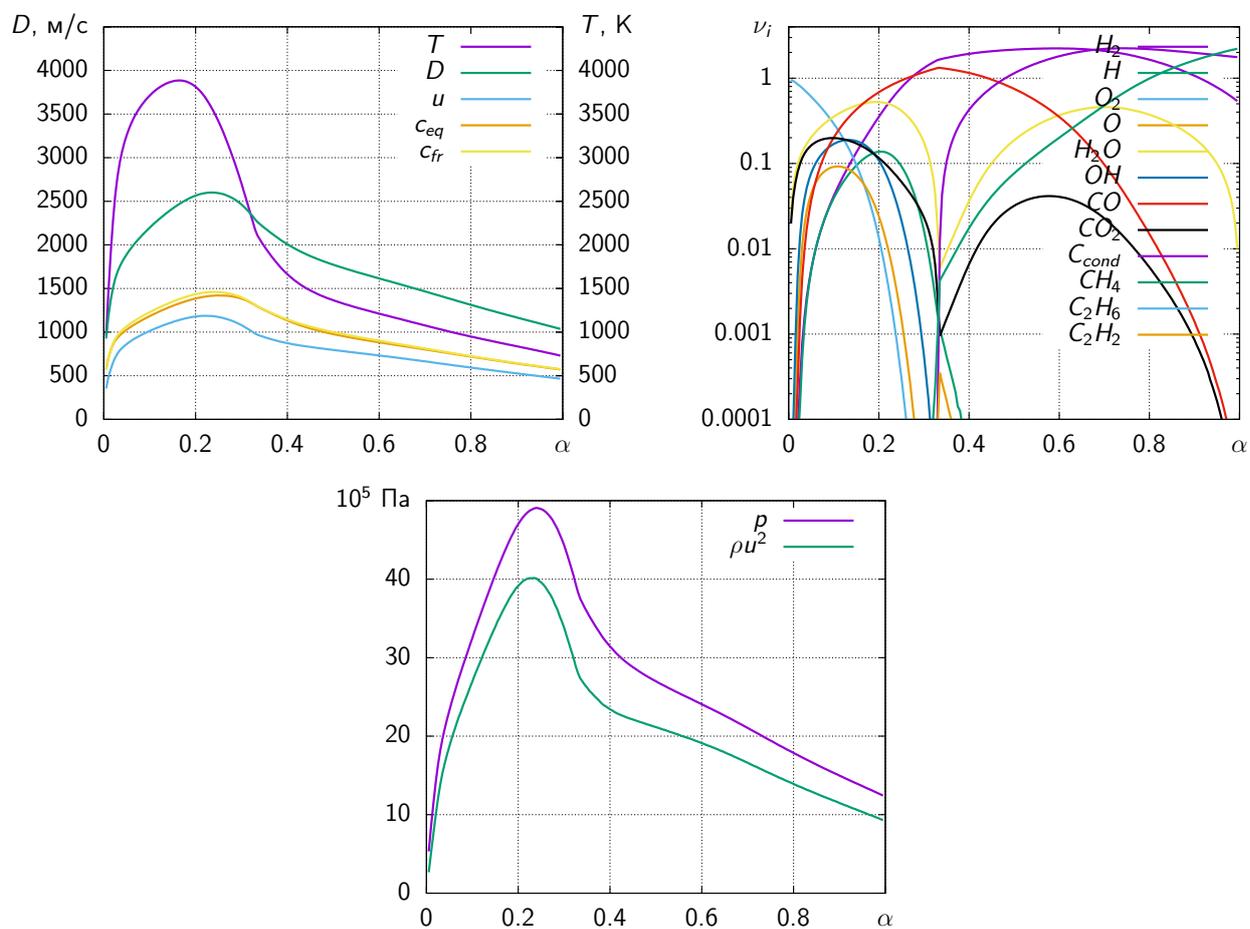
2.1.3 C_3H_8 . Смеси на основе пропана и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_3H_8 + (1 - \alpha)O_2$.



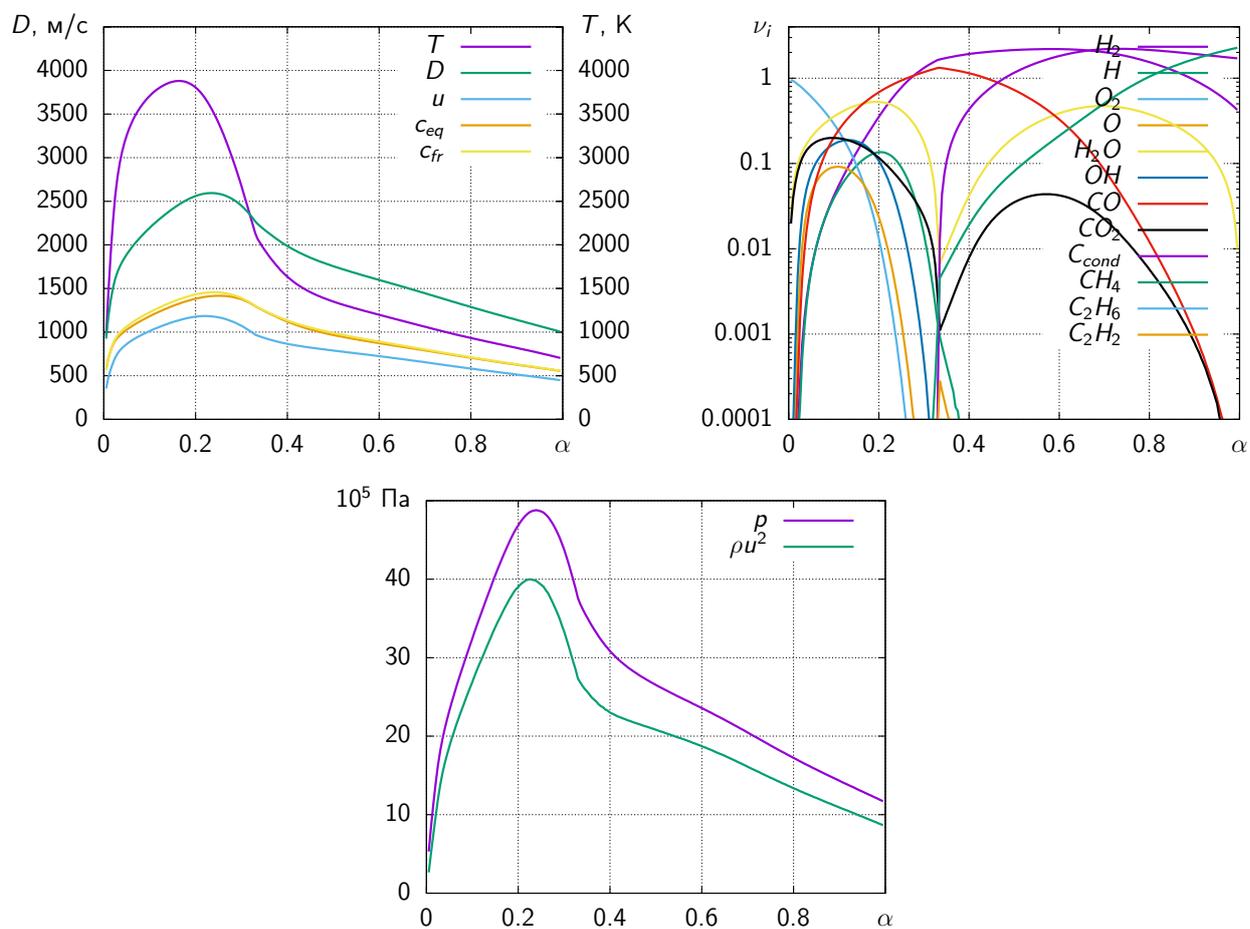
2.1.4 C_4H_{10} . Смеси на основе бутана и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_4H_{10} + (1 - \alpha)O_2$.



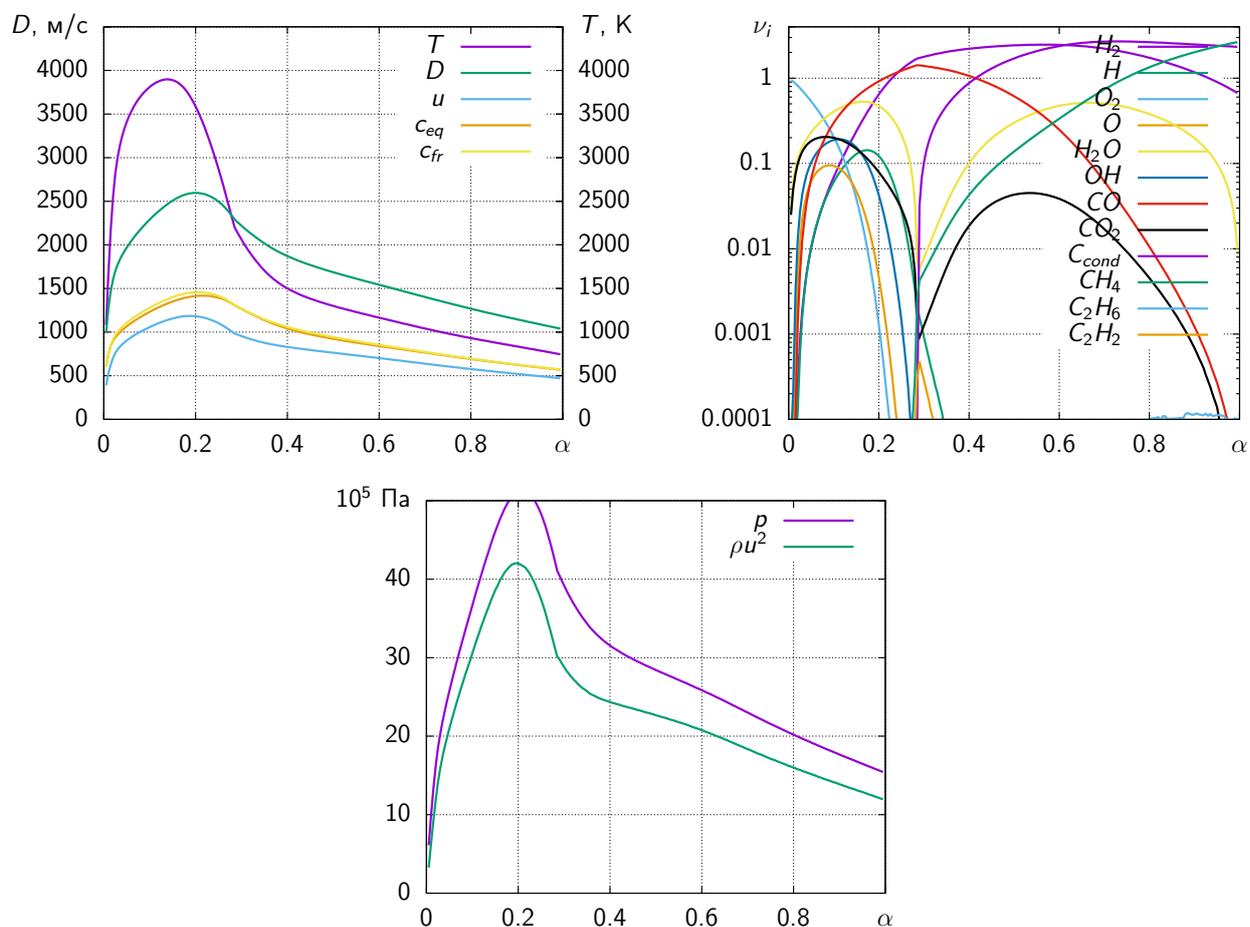
2.1.5 C_4H_{10} . Смеси на основе изобутана и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_4H_{10} + (1 - \alpha)O_2$.



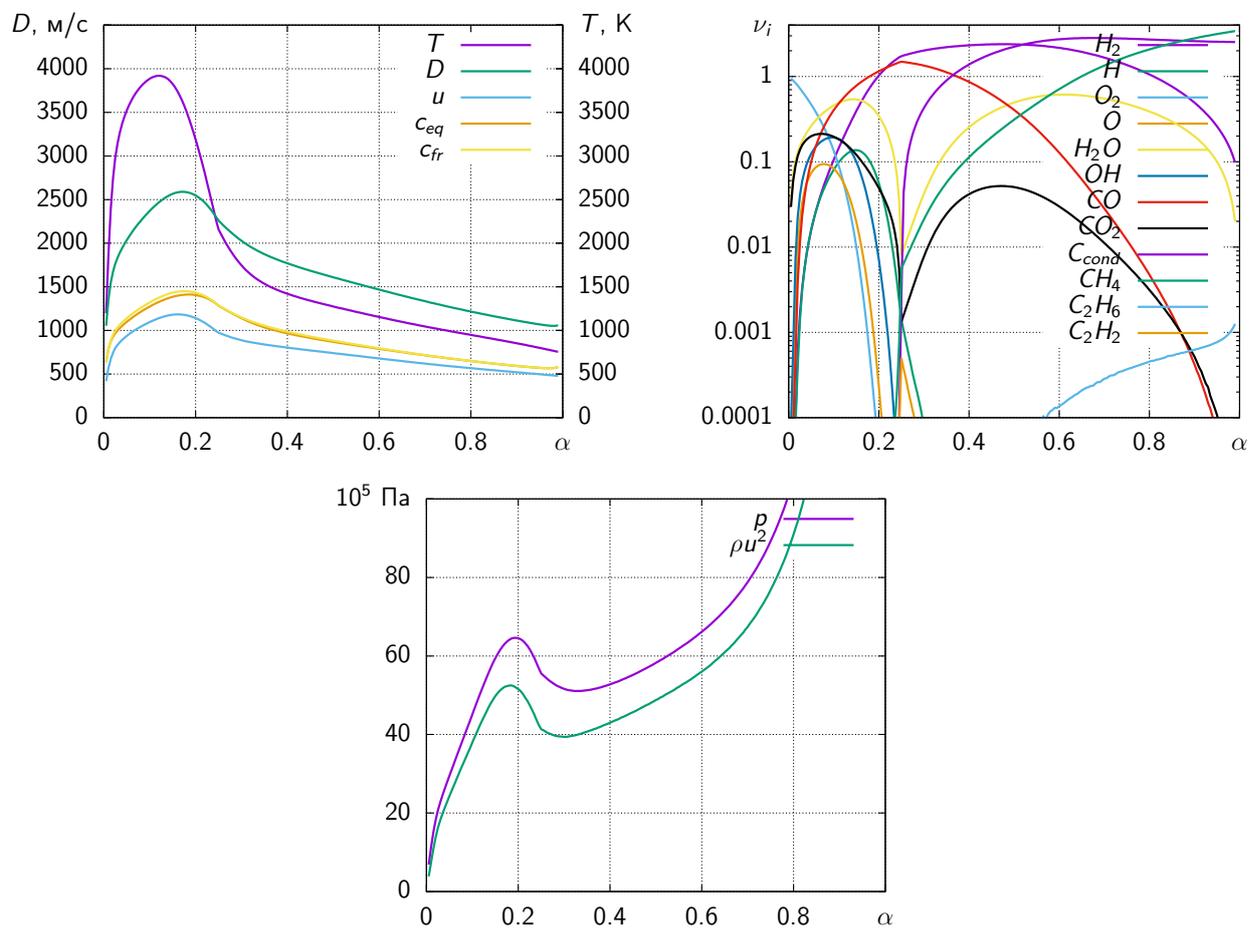
2.1.6 C_5H_{12} . Смеси на основе пентана и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_5H_{12} + (1 - \alpha)O_2$.



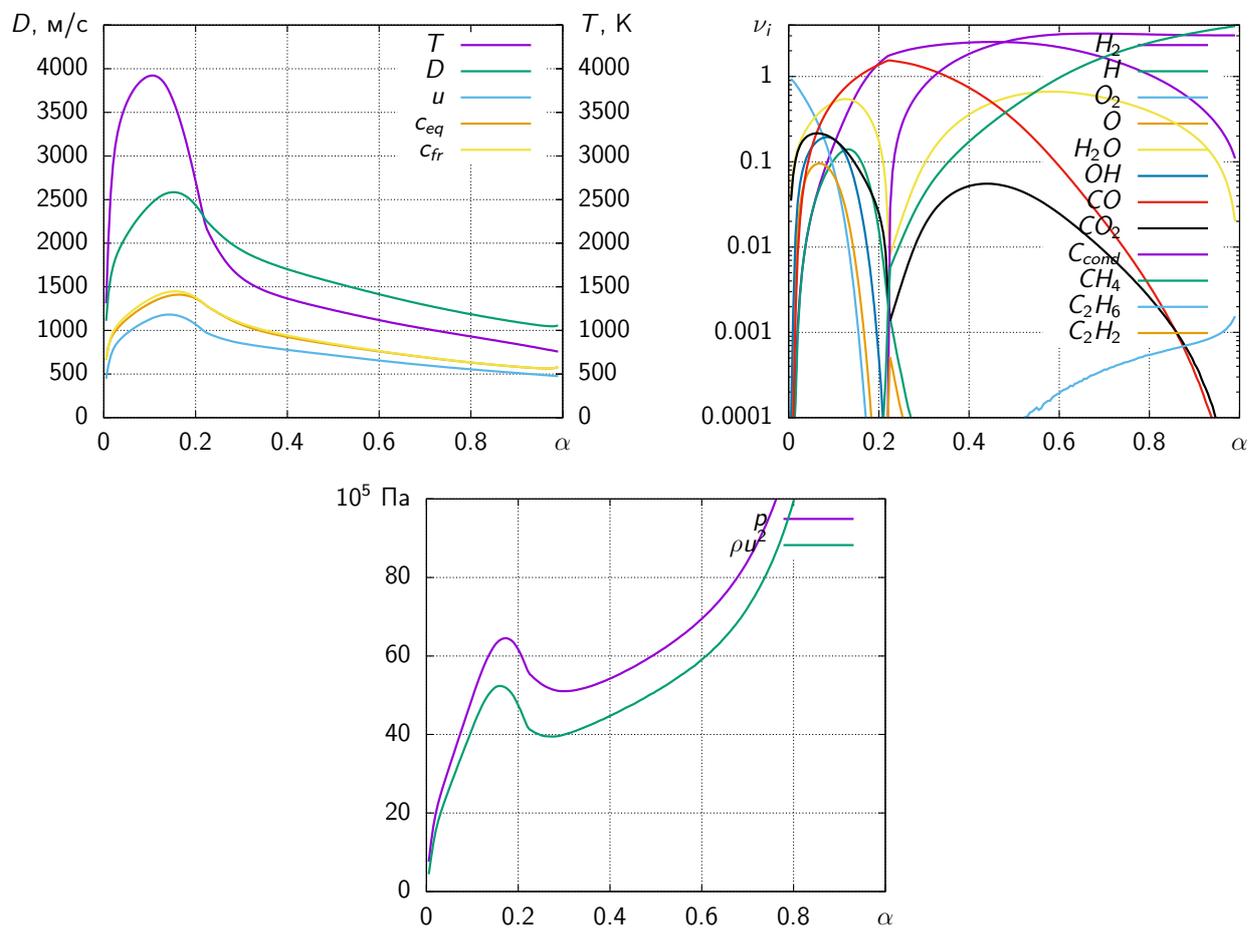
2.1.7 C_6H_{14} . Смеси на основе гексана (жидкость) и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_6H_{14} + (1 - \alpha)O_2$.



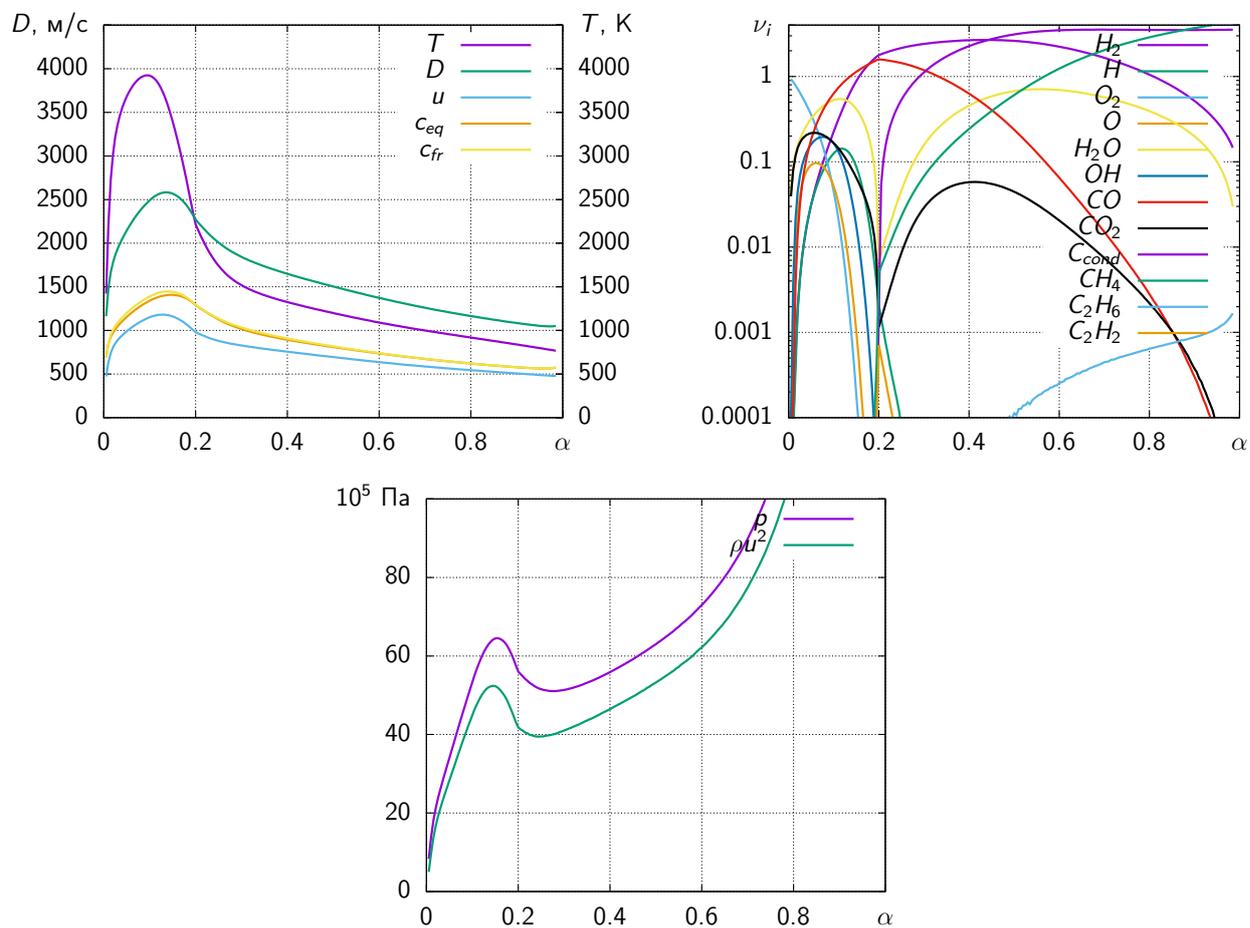
2.1.8 C_7H_{16} . Смеси на основе гептана (жидкость) и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_7H_{16} + (1 - \alpha)O_2$.



2.1.9 C_8H_{18} . Смеси на основе октана (жикость) и кислорода

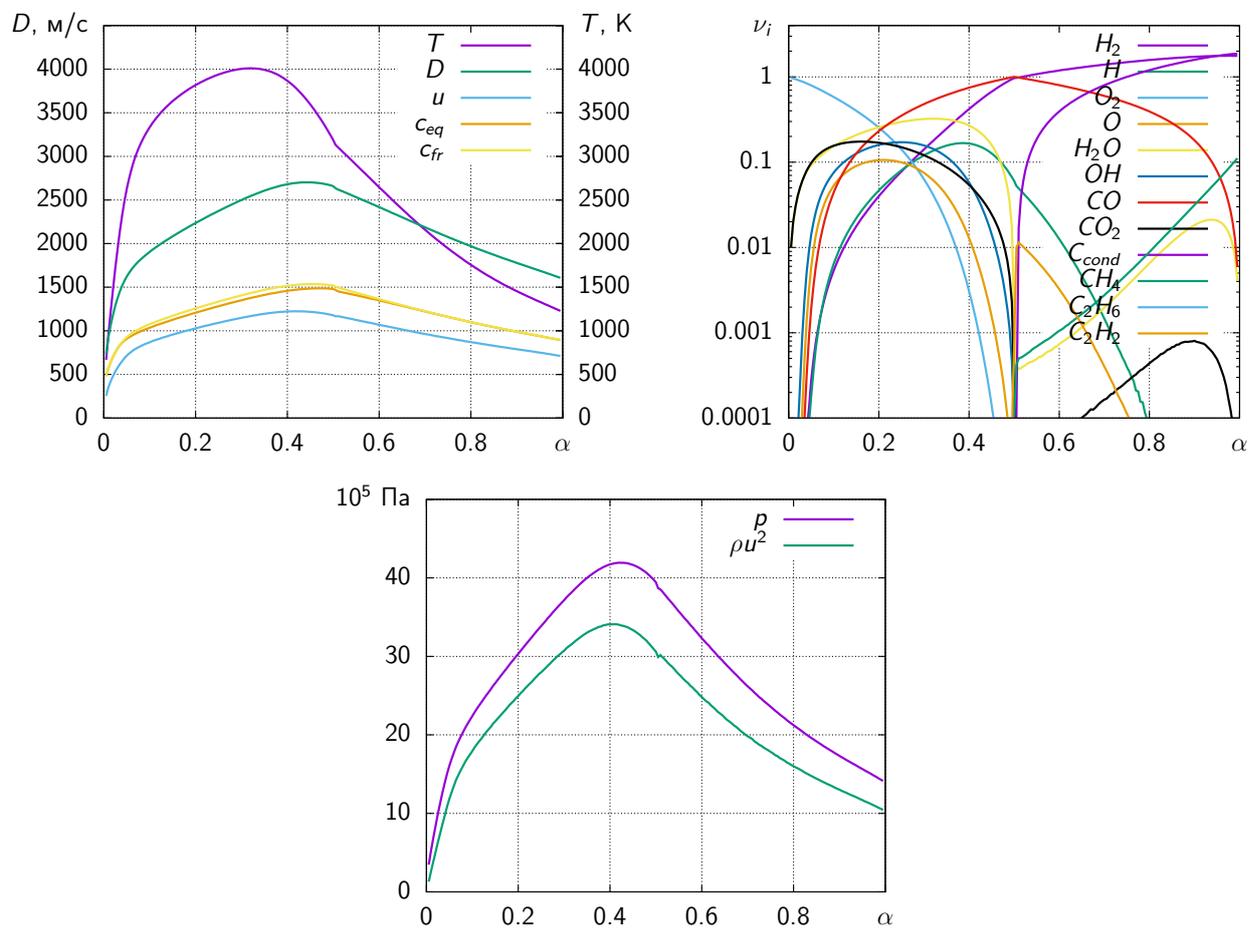
Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_8H_{18} + (1 - \alpha)O_2$.



2.2 Смеси на основе алкенов

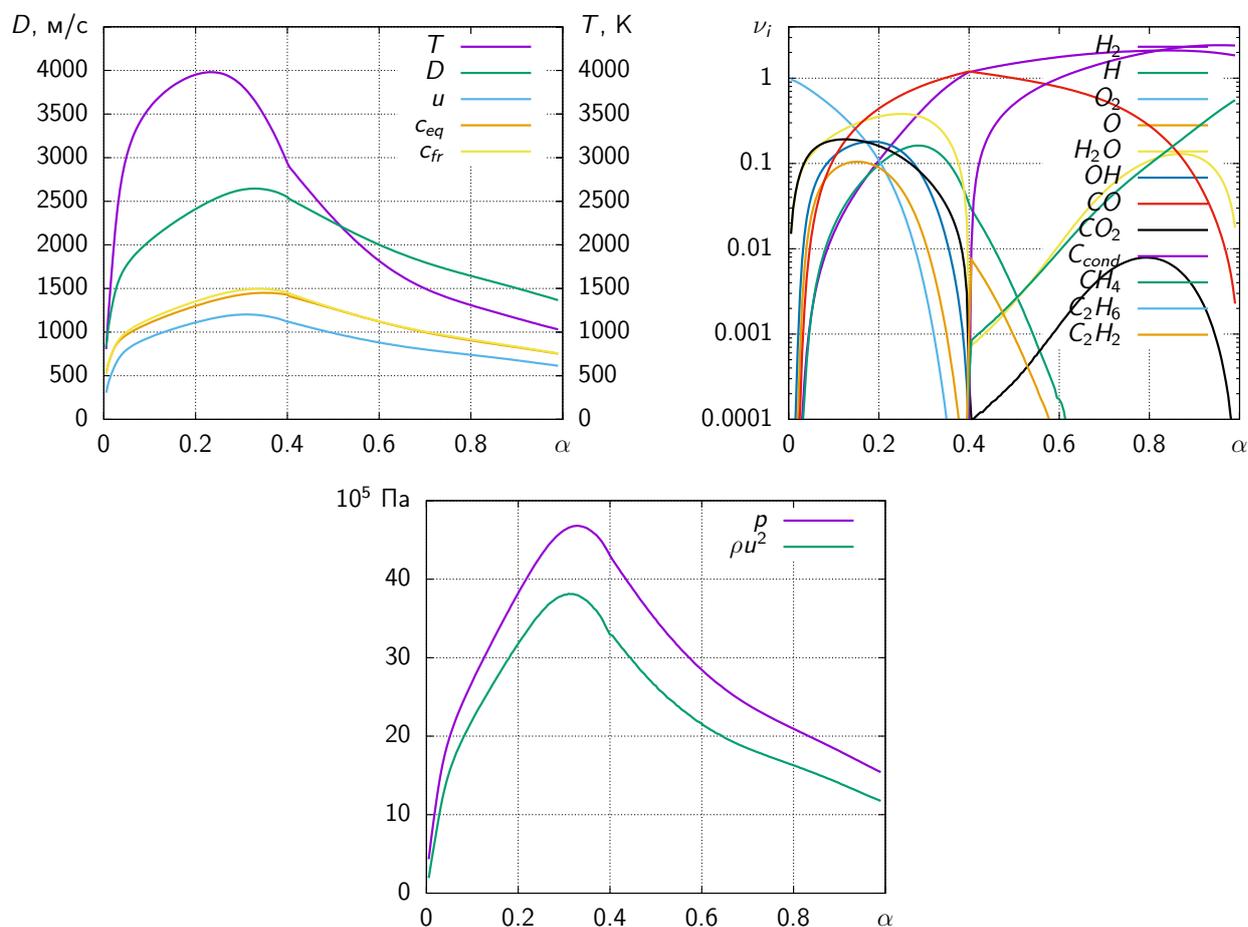
2.2.1 C_2H_4 . Смеси на основе этена и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_2H_4 + (1 - \alpha)O_2$.



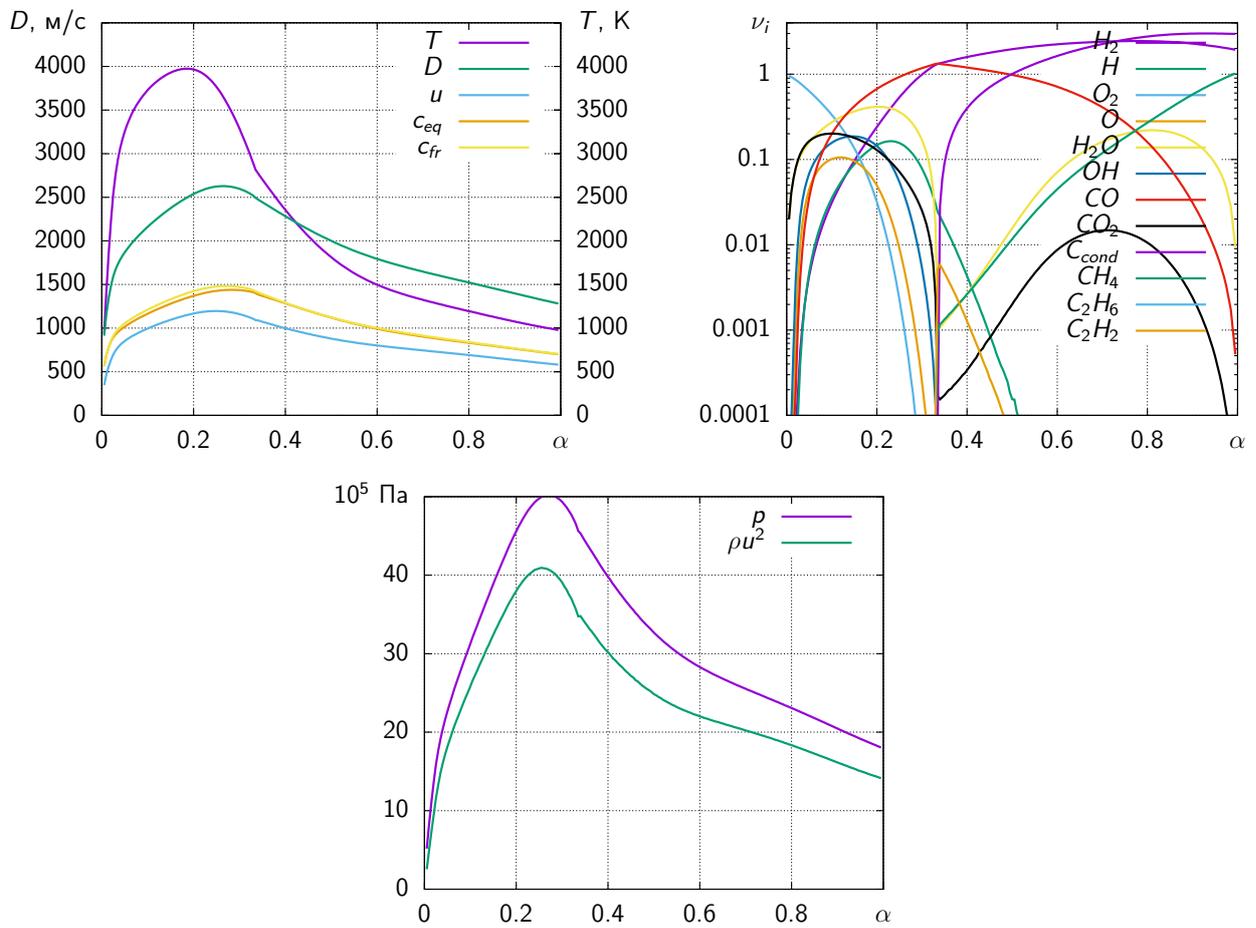
2.2.2 C_3H_6 . Смеси на основе пропена и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_3H_6 + (1 - \alpha)O_2$.



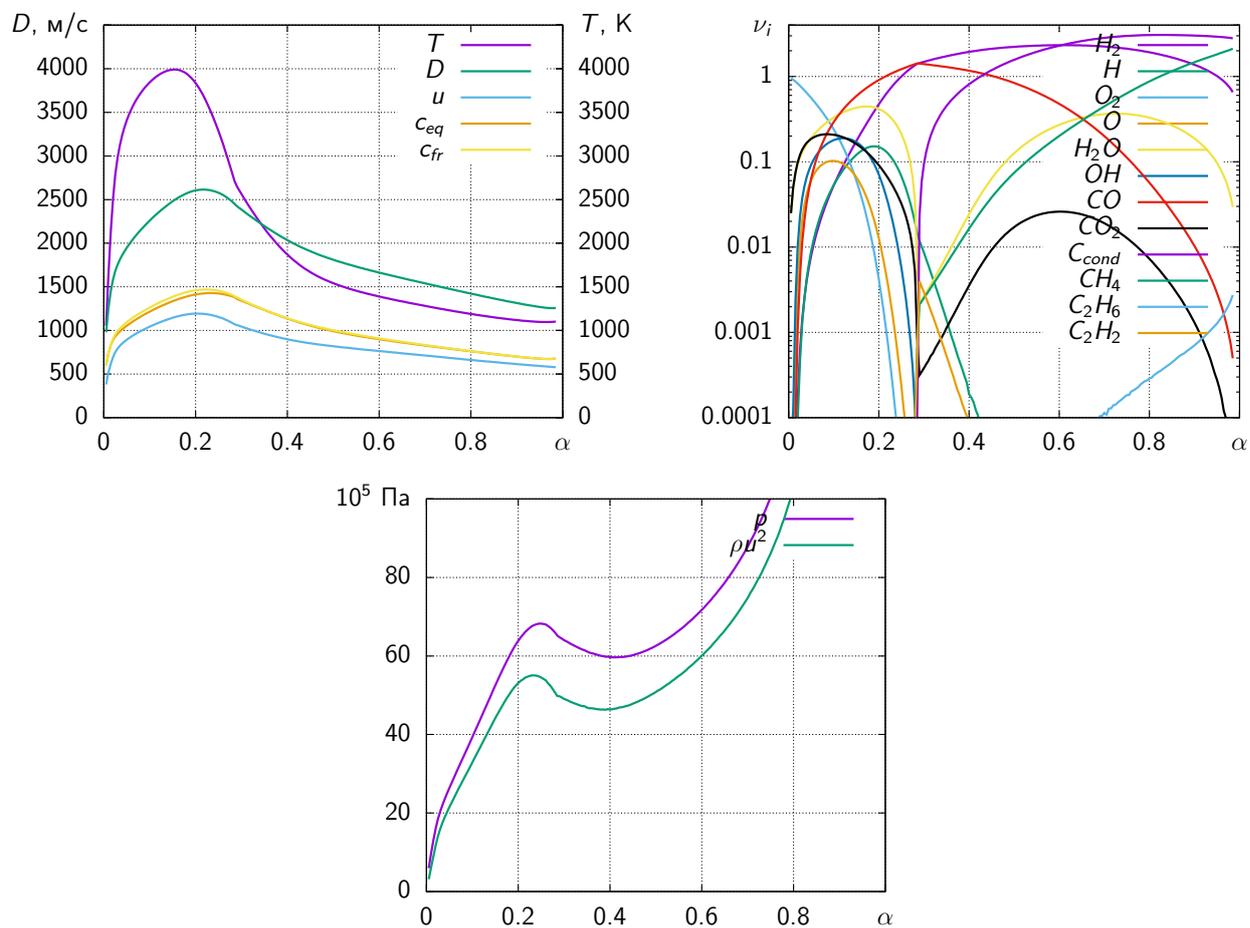
2.2.3 C_4H_8 . Смеси на основе бутена (альфа) и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_4H_8 + (1 - \alpha)O_2$.



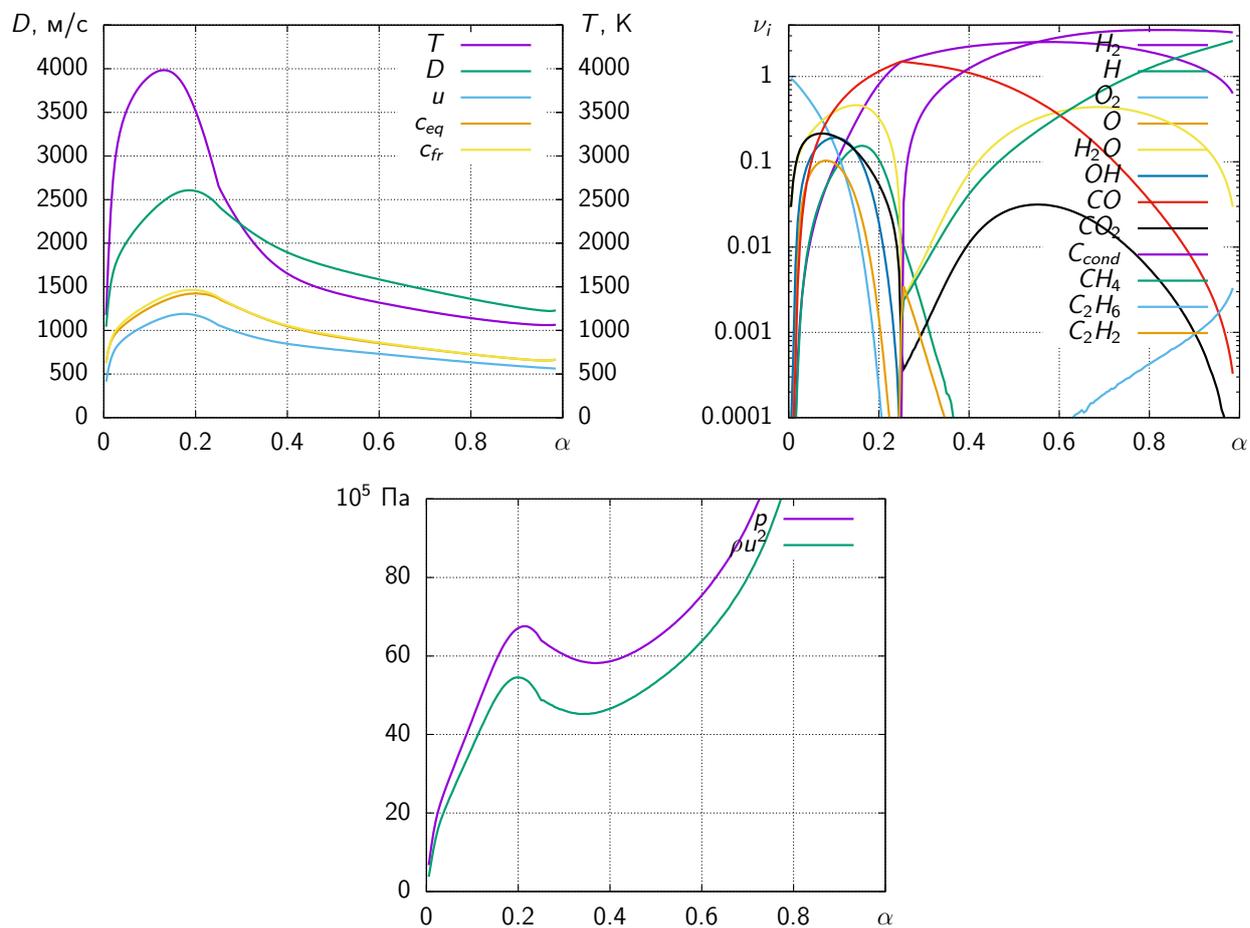
2.2.4 C_5H_{10} . Смеси на основе пентен (жидкость) и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_5H_{10} + (1 - \alpha)O_2$.



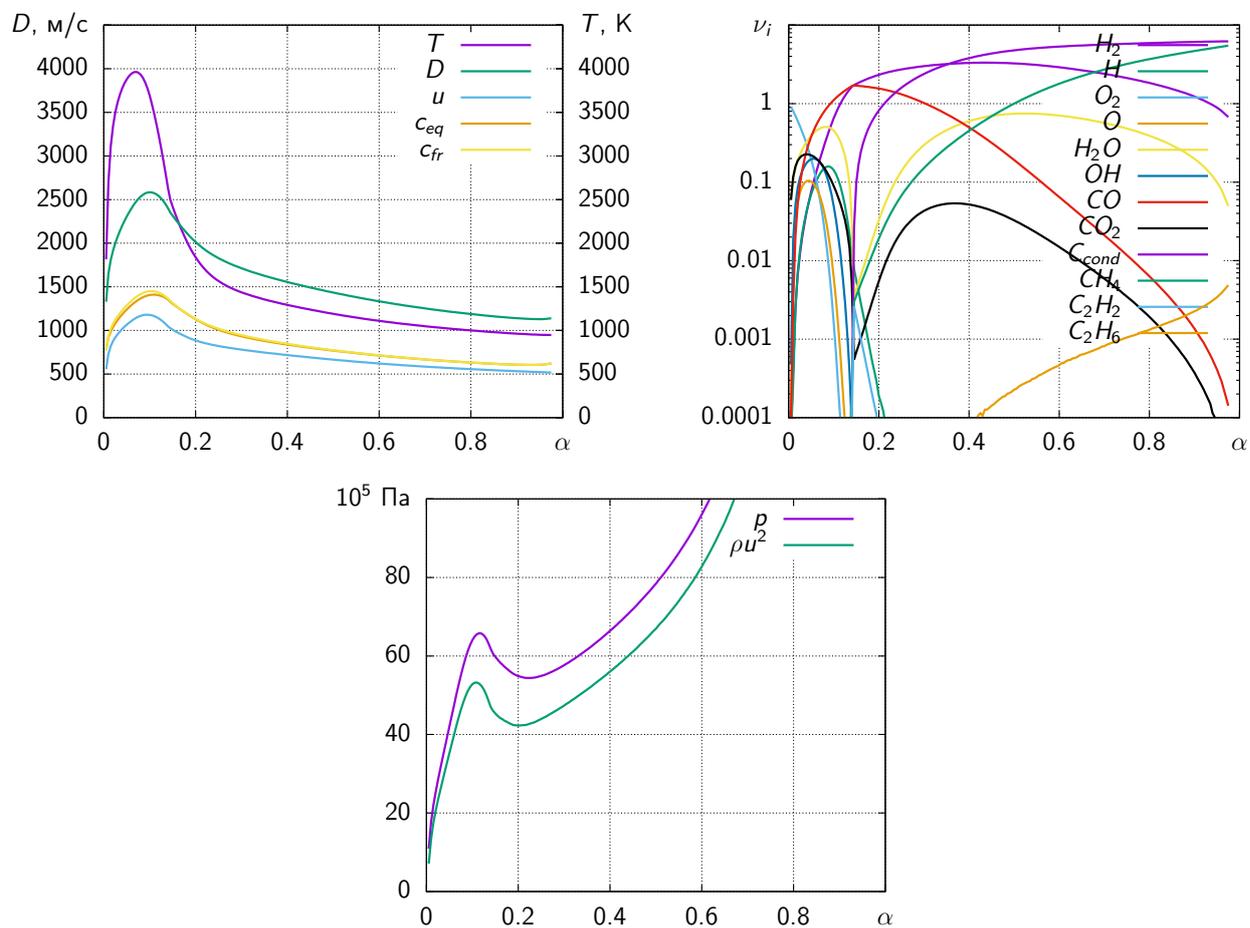
2.2.5 C_6H_{12} . Смеси на основе гексена (жидкость) и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_6H_{12} + (1 - \alpha)O_2$.



2.2.6 $C_{12}H_{24}$. Смеси на основе додецена (жидкость) и кислорода

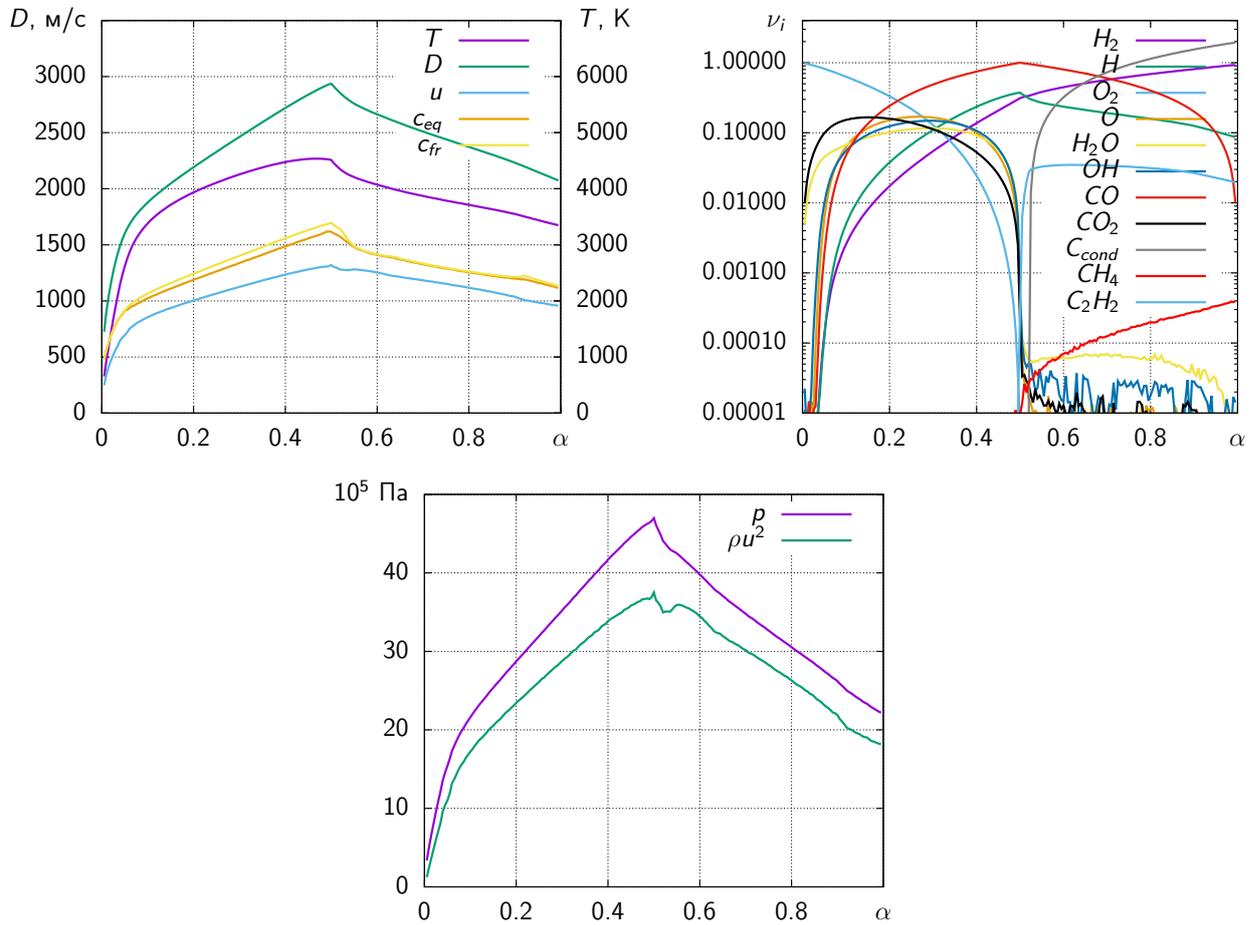
Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_{12}H_{24cond} + (1 - \alpha)O_2$.



2.3 Смеси на основе алкинов

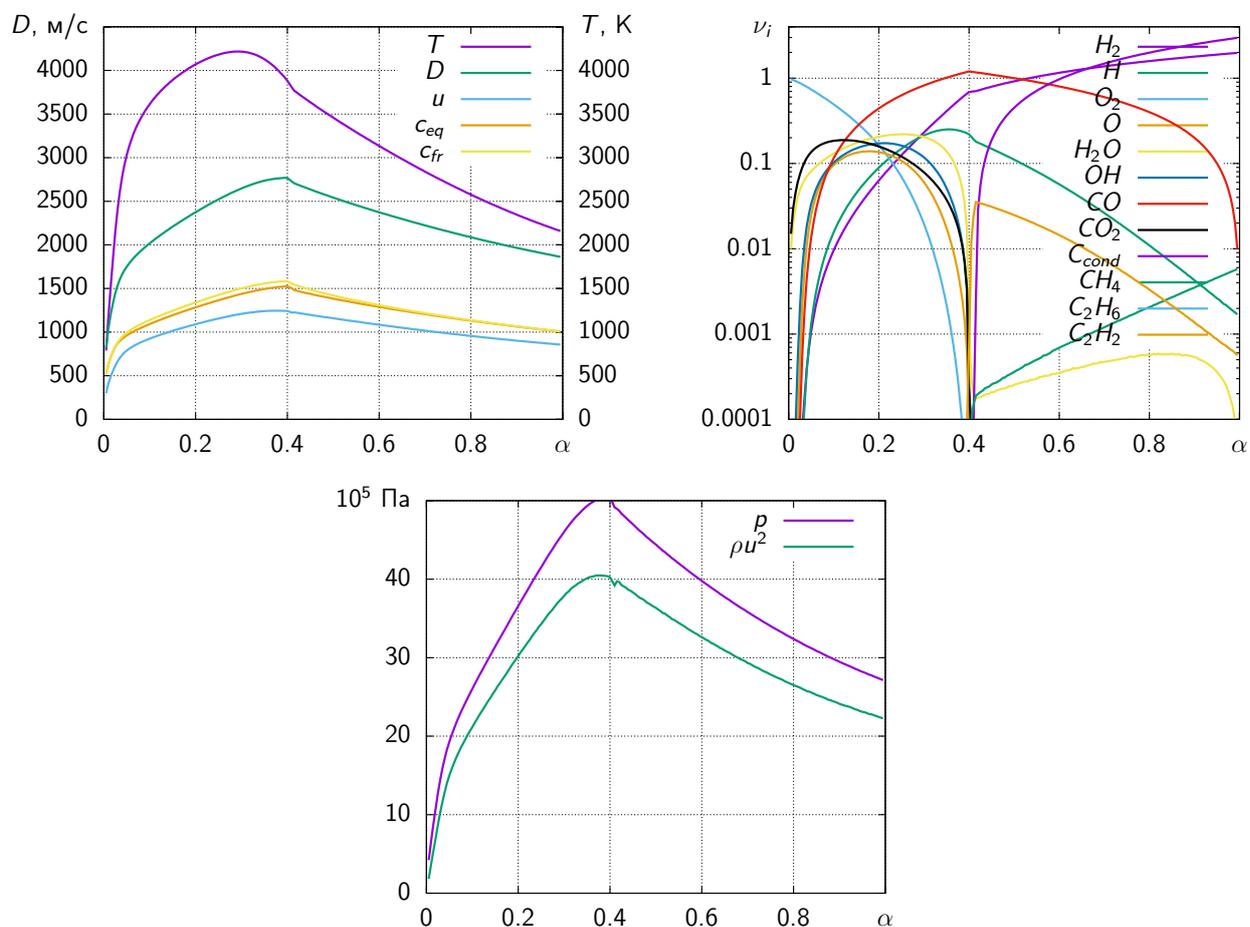
2.3.1 C_2H_2 . Смеси на основе этина и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_2H_2 + (1 - \alpha)O_2$.



2.3.2 C_3H_4 . Смеси на основе пропина и кислорода

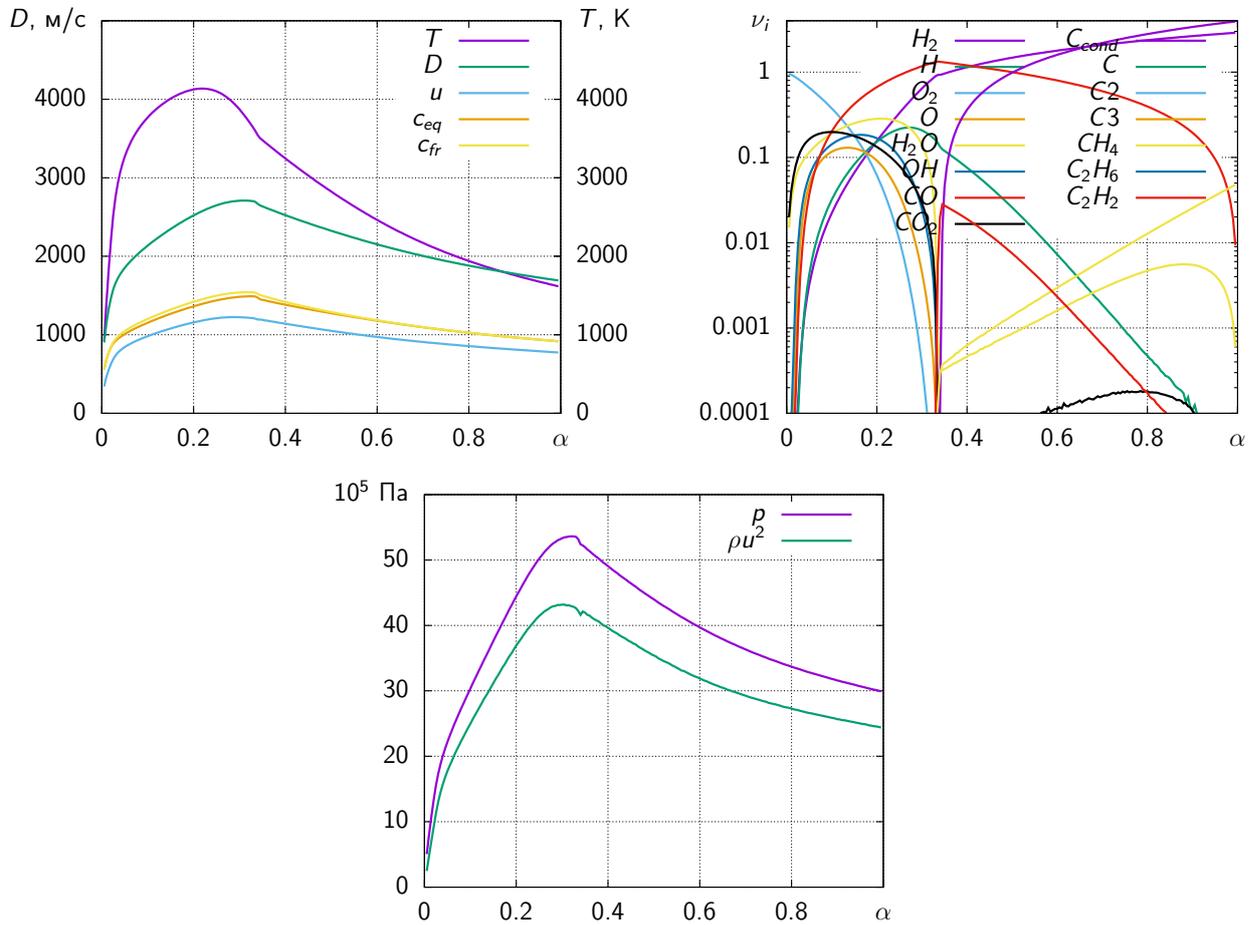
Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_3H_4 + (1 - \alpha)O_2$.



2.3.3 C_4H_6 . Смеси на основе бутина и кислорода

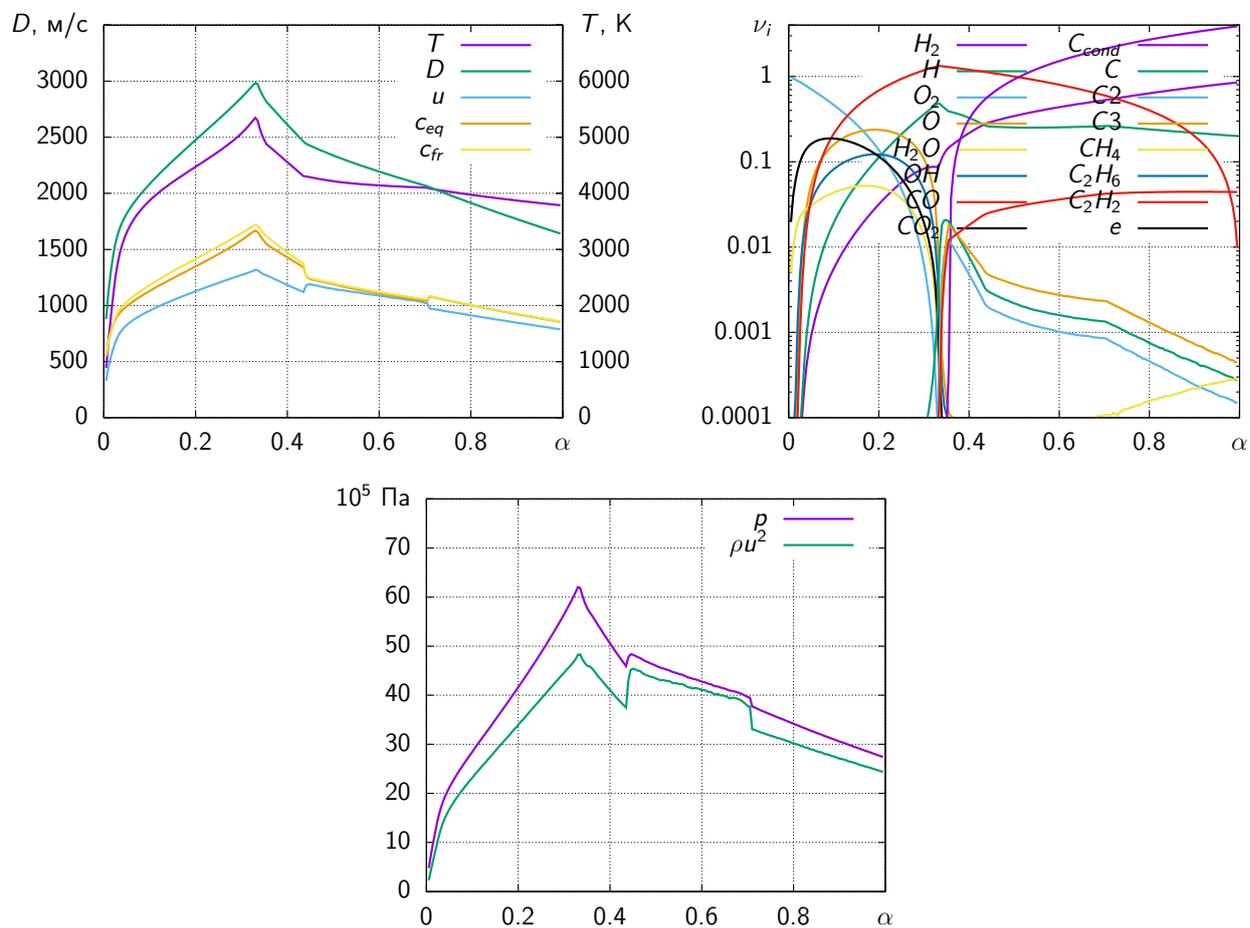
Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_4H_6 + (1 - \alpha)O_2$.

Бутин-1.



2.3.4 C_4H_2 . Смеси на основе бутадиена (диацетилен) и кислорода

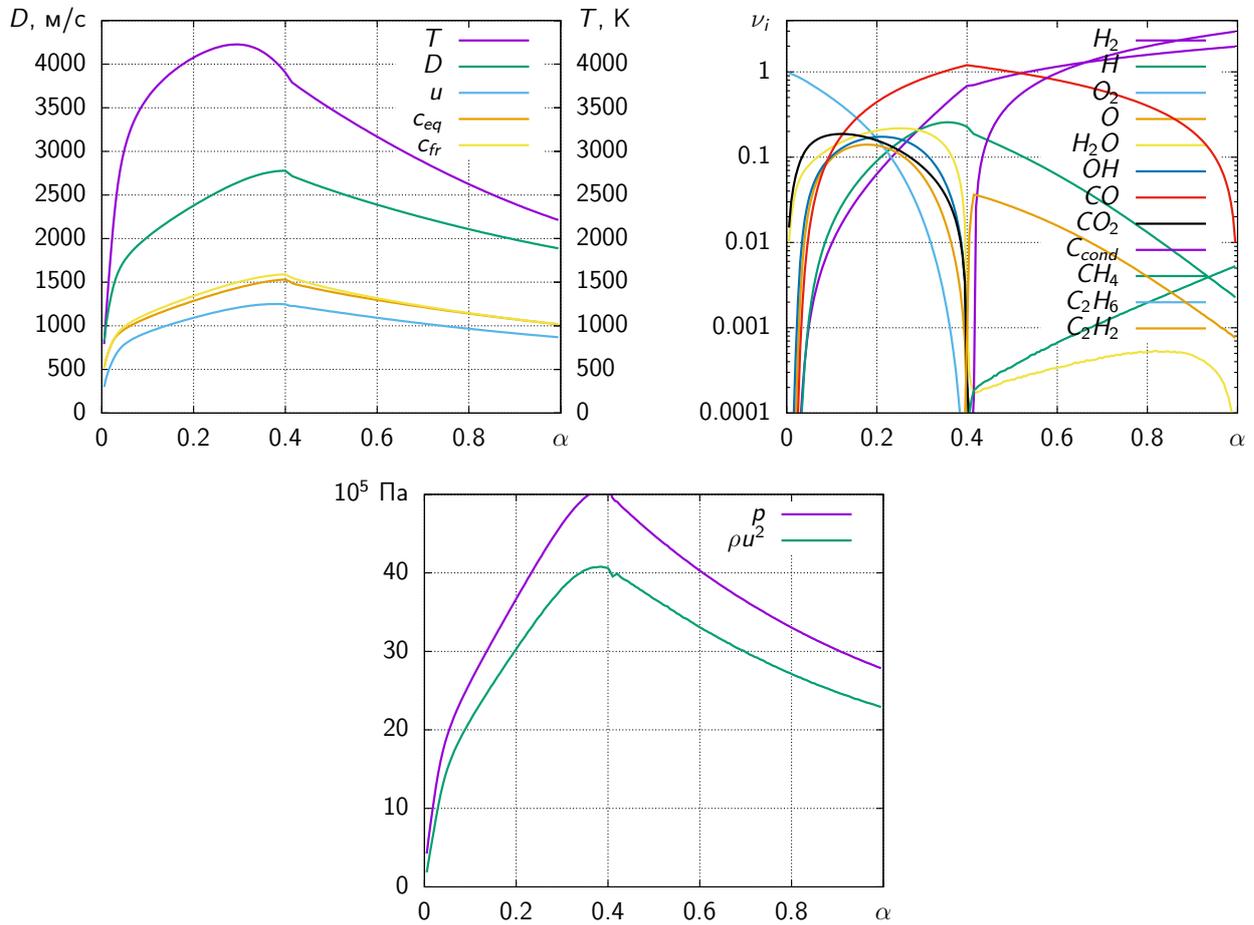
Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_4H_2 + (1 - \alpha)O_2$.



2.4 Смеси на основе алкадиенов

2.4.1 C_3H_4 . Смеси на основе пропадиена и кислорода

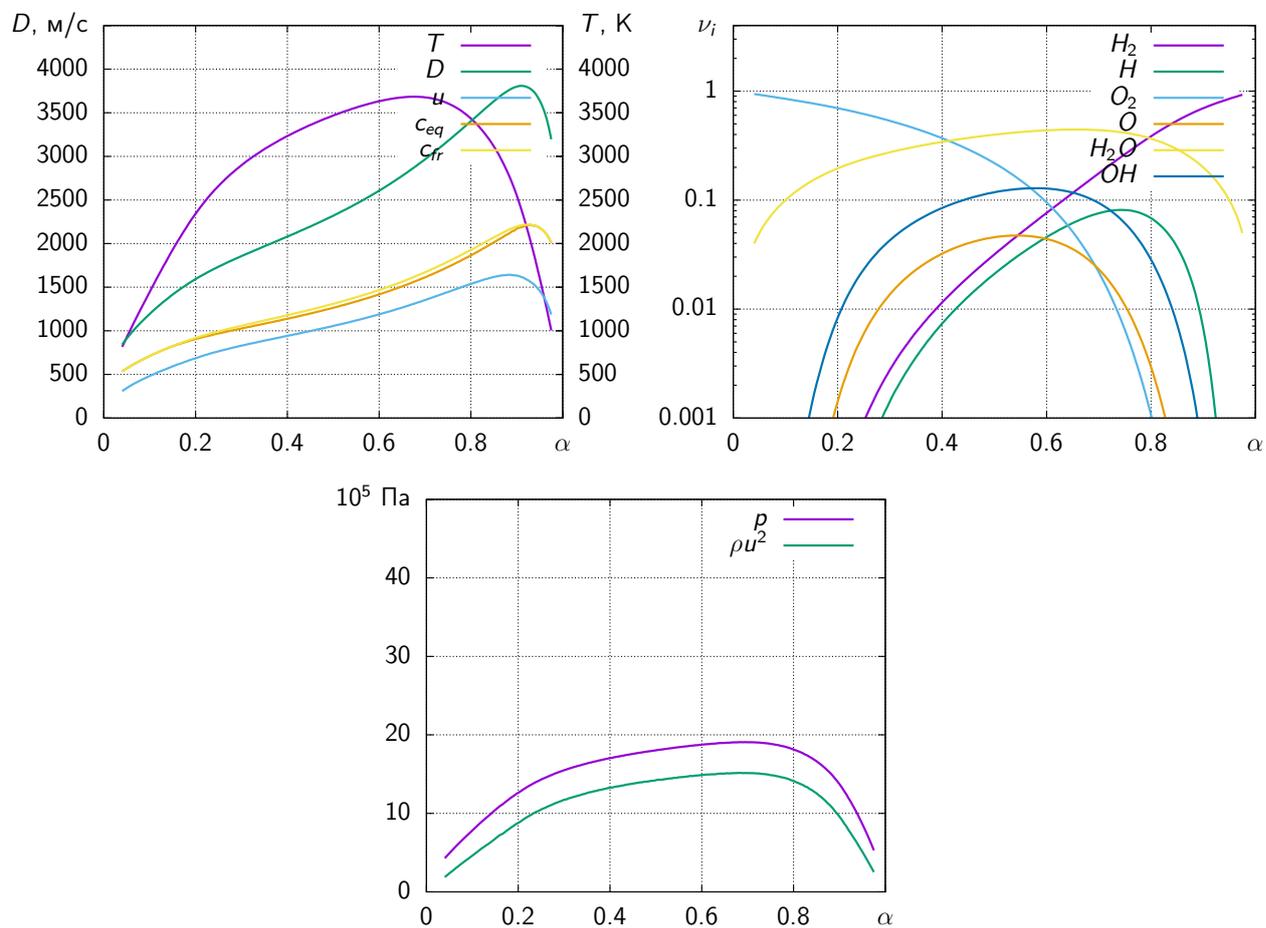
Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_3H_4 + (1 - \alpha)O_2$.



2.5 Смеси на основе других горючих газов

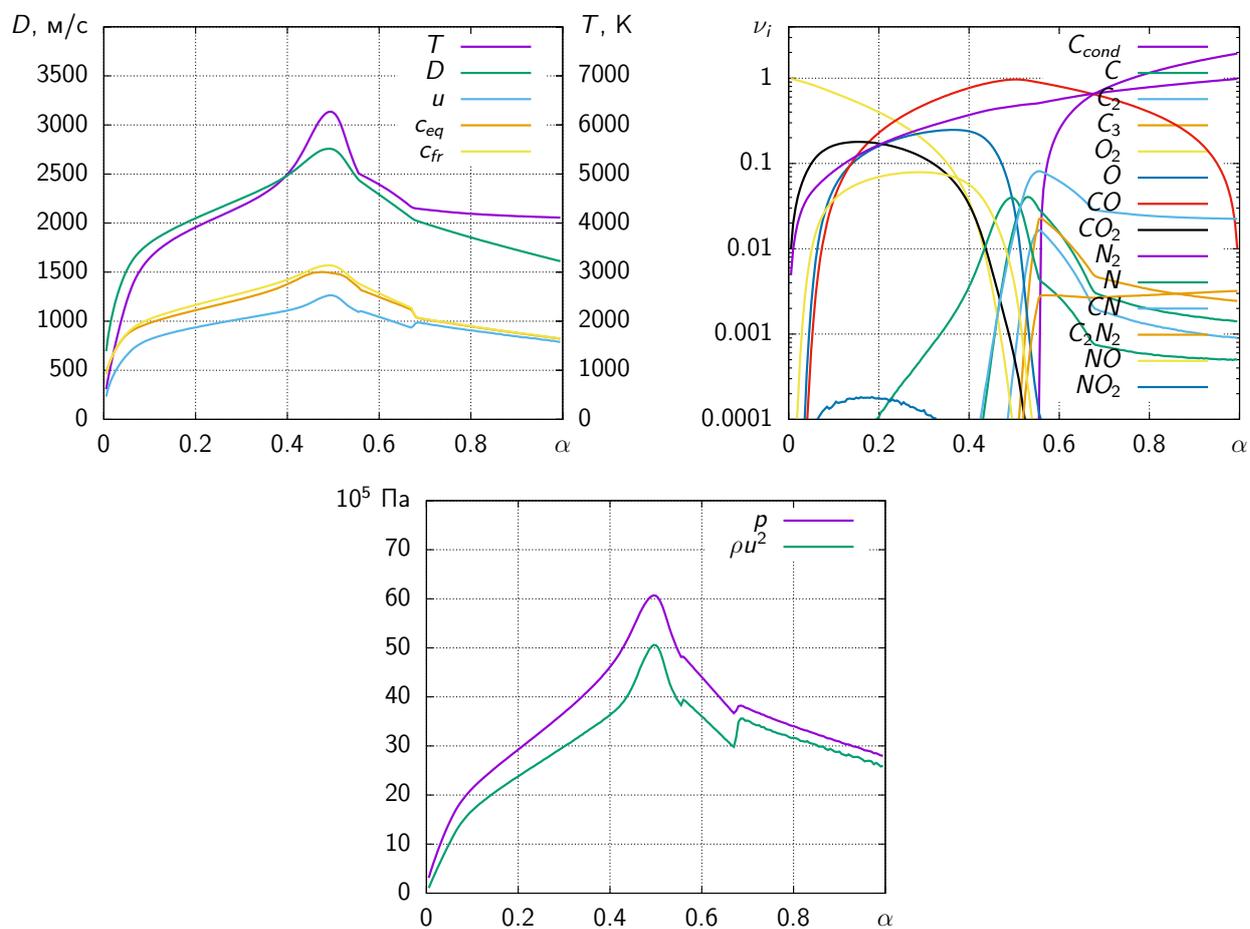
2.5.1 H_2 . Смеси на основе водорода и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha H_2 + (1 - \alpha)O_2$.



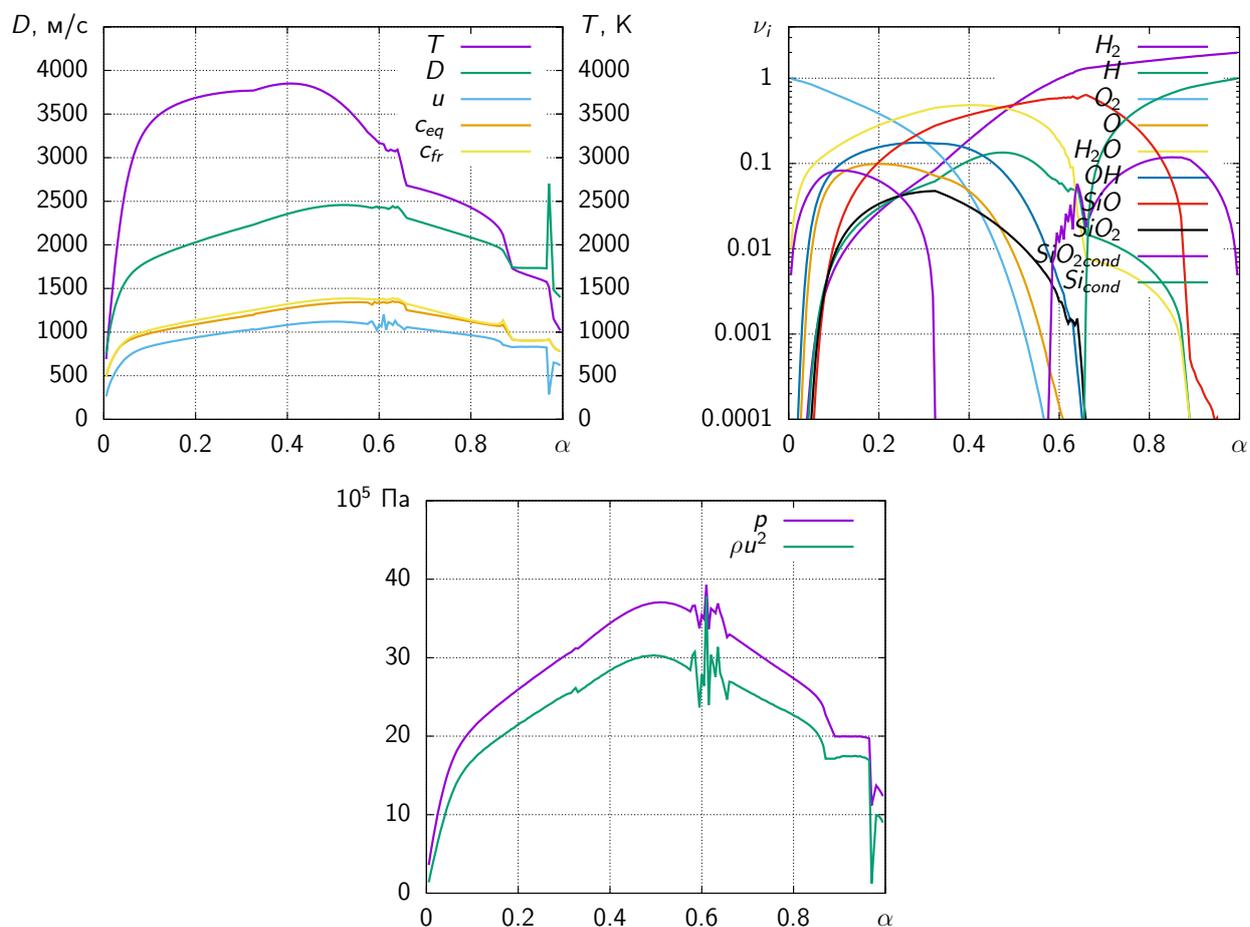
2.5.2 C_2N_2 . Смеси на основе дициана и кислорода

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_2N_2 + (1 - \alpha)O_2$.



2.5.3 SiH_4 . Смеси на основе силана и кислорода

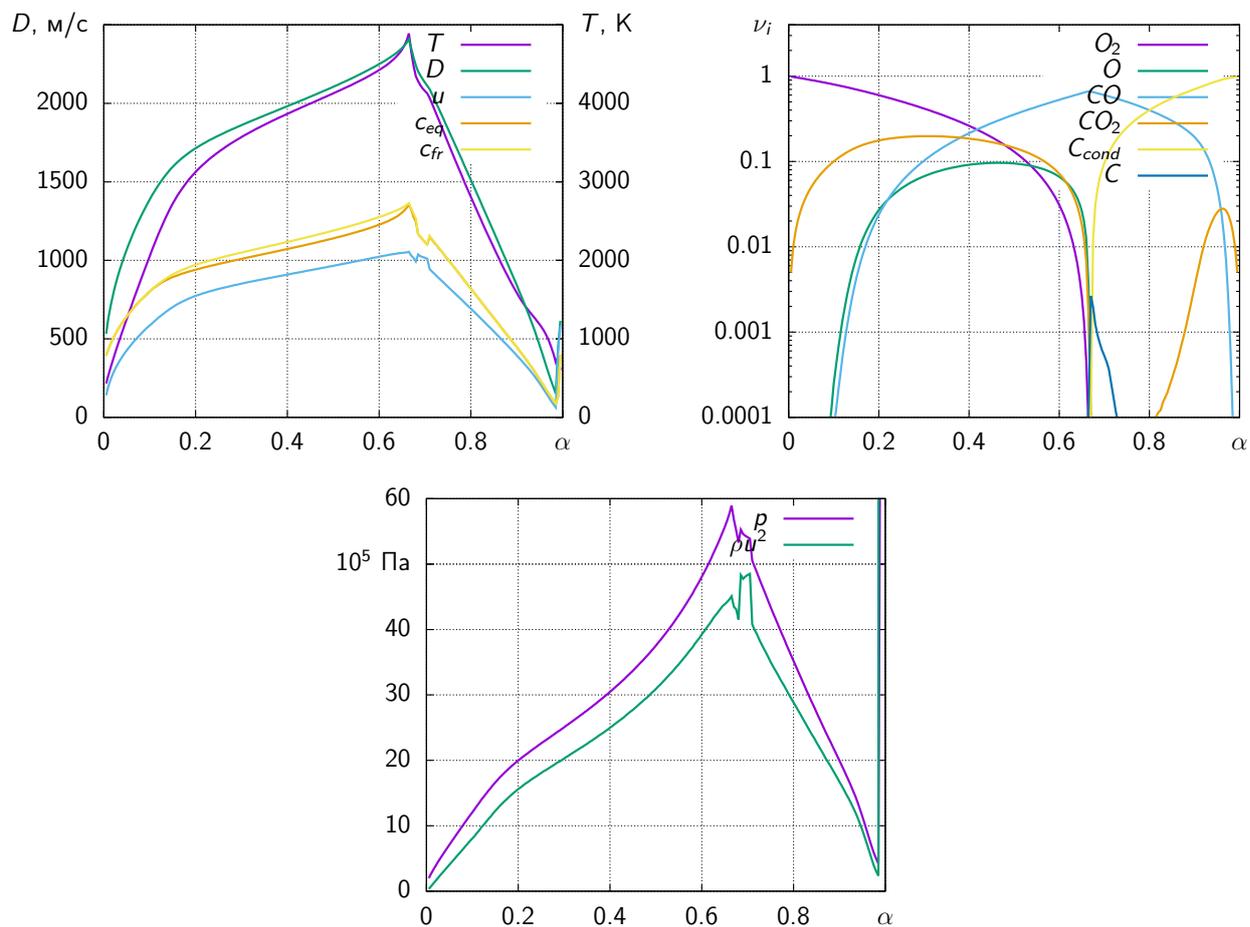
Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha SiH_4 + (1 - \alpha)O_2$.



2.6 Смеси на основе газозвесей

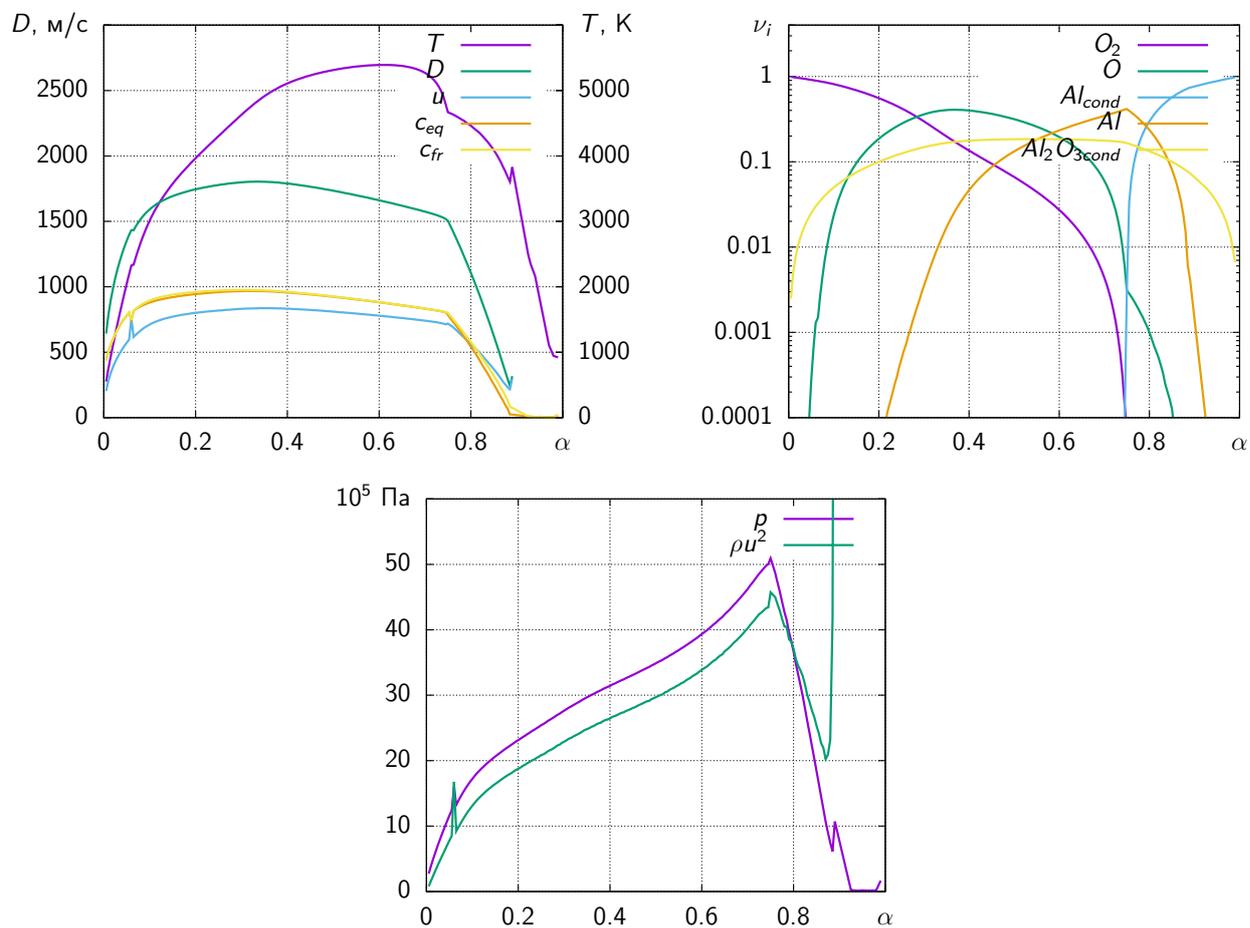
2.6.1 C_{cond} . Смеси на основе газозвеси графита в кислороде

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha C_{cond} + (1 - \alpha)O_2$.



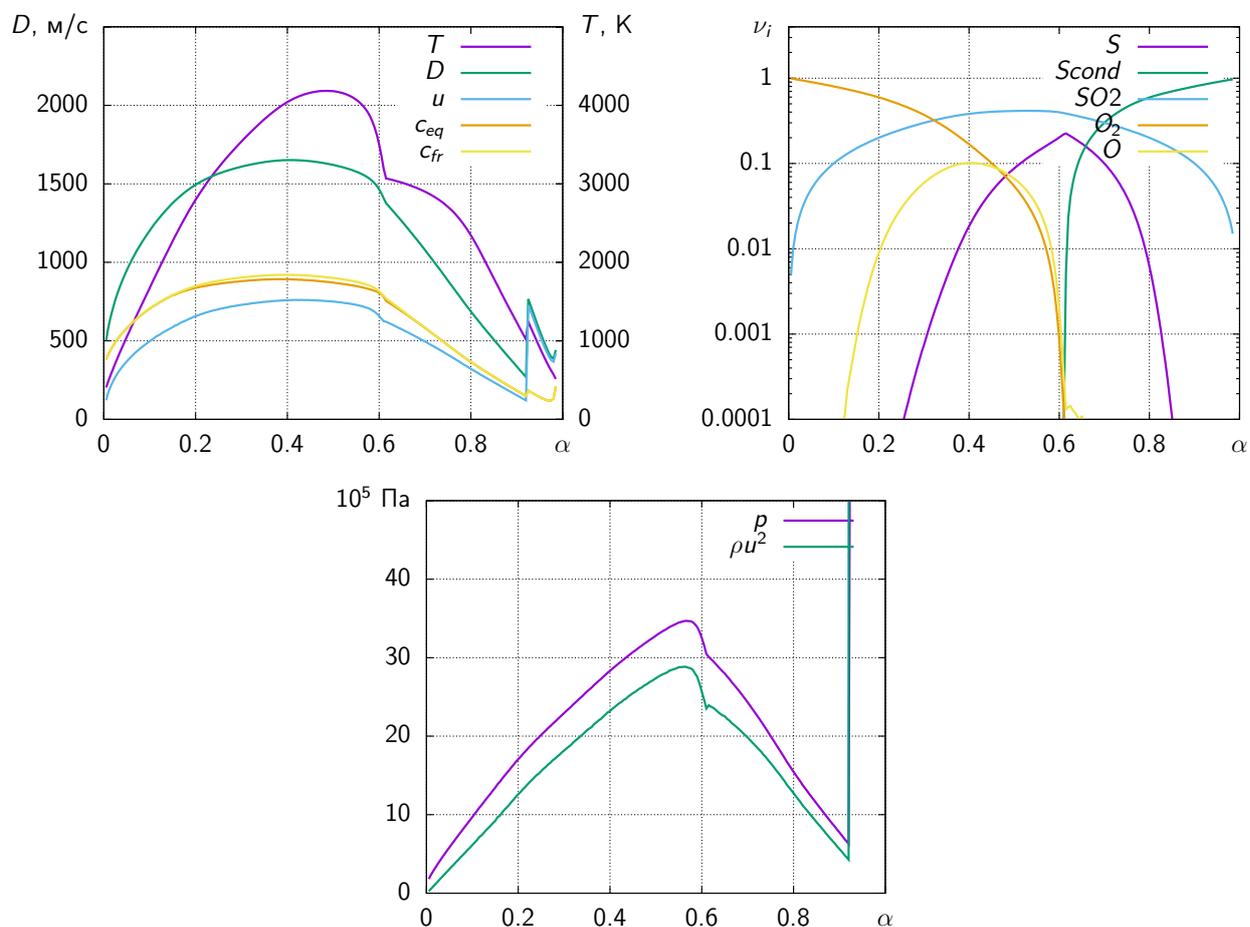
2.6.2 Al_{cond} . Смеси на основе газозвеси алюминия в кислороде

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha Al_{cond} + (1 - \alpha)O_2$.



2.6.3 S_{cond} . СмесИ на основе газозвеси серы в кислороде

Параметры детонации Чепмена-Жуге смеси $\alpha S_{cond} + (1 - \alpha)O_2$.



Список литературы

1. *Николаев Ю. А., Топчийн М. Е.* Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 3. — С. 393—404.
2. *Глушко В. П.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Тома I, II, III, IV. — Москва : Наука, 1978.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Тома V, VI / под ред. В. Иорш. — URL: <http://www.chem.msu.su/Zn>.
4. The IVTANTHERMO-Online database for thermodynamic properties of individual substances with web interface / G. V. Belov [и др.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2018. — Янв. — Т. 946. — С. 012120. — DOI: 10.1088/1742-6596/946/1/012120. — URL: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012120>.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. База данных Ивтантермо. — URL: <http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan>.
6. *Linstrom P. J., Mallard W. G.* NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. — DOI: 10.18434/T4D303. — URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry>.
7. Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (FACT). — URL: <https://www.factsage.com>.
8. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. — URL: <https://cearun.grc.nasa.gov>.
9. *Sanford G., McBride B.* Computer program for Calculation of complex equilibrium compositions and applications : тех. отч. / NASA. — 1994. — URL: <https://ntrs.nasa.gov/citations/19950013764>.
10. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Том V. Статистическая физика. Часть 1. — 2001.
11. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. — Мир, 1971.
12. *Galassi M., al.* GNU Scientific Library Reference Manual (3rd Ed.) — ISBN 0954612078. — URL: <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. — С. 392–395.
14. *Michels H. J.* Marginal Detonation in Hydrocarbon – Oxygen Mixtures : дис. ... канд. / Michels Henricus Josephus. — Imperial College of Science, Technology, 1967.
15. *Michels H. J., Munday G., Ubbelohde A. R.* Detonation limits in mixtures of oxygen and homologous hydrocarbons // Proceedings of the Royal Society A. — 1970. — Т. 319. — С. 461–477.
16. *Wagner H. G.* Soot formation in combustion // Proc. Seventeenth Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1979. — С. 3–19.
17. *Dorge K. J., Stephan F., Wagner H. G.* Acetylene detonations near the upper limit of detonability // Proc. 17th Intern. Colloquium on the Dynamics of Explosion and Reactive Systems (ICDERS-1999), July 25–30. — Univ. Heidelberg IWR, 1999.
18. Исследование газовой детонации переобогащенных смесей углеводородов с кислородом / И. С. Батраев [и др.] // 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 cyanogen-oxygen mixtures // Proceedings of the Royal Society A. — 1968. — Т. 306, № 485. — С. 179–184.