

## ДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

А. А. Васильев

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск  
Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Gasdet@hydro.nsc.ru

Представлены расчетные и экспериментальные данные о важнейших параметрах горения и детонации предельных углеводородов  $C_nH_{2n+2}$  (от метана до эйкозана) в смесях с кислородом и воздухом в широком диапазоне изменения начальных параметров: давления, температуры, концентрации топливного компонента и его фазового состояния.

Ключевые слова: горение, детонация, критический диаметр дифракции, критические энергии инициирования.

### ВВЕДЕНИЕ

Первая особенность предельных углеводородов  $C_nH_{2n+2}$  (от метана до эйкозана) заключается в том, что только первые ( $n = 1 \div 4$ ) представители этого ряда являются газообразными при нормальных условиях (метан, этан, пропан, бутан), остальные ( $n = 5 \div 20$ ) — жидкие. Поэтому для корректного определения параметров горения и детонации этих топлив необходимо учитывать потери энергии на фазовый переход топлива из жидкого в газообразное состояние при превращении исходных веществ в продукты реакции.

Вторая особенность — сложность детальной кинетической схемы (см., например, [1–4]) окисления тяжелых углеводородов, которая уже сейчас включает более тысячи элементарных реакций и содержит более двух тысяч численных коэффициентов (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) в формулах для скоростей прямых и обратных реакций. К сожалению, точность кинетических констант для расчетов детонационного превращения оказывается невысокой, поскольку, как правило, эти константы определяются с помощью экспериментальных методик, базирующихся на процессах воспламенения топлив. На условия детонации эти константы переносятся с надеждой на их достоверность. Не удивительно, что даже для многократно исследованных топлив ряда предельных углеводородов (метан, этан, пропан, бутан, гептан) существует

значительный разброс данных в значениях задержки воспламенения для условий детонации. Для остальных представителей метанового ряда данных практически нет, за исключением гептана ( $n = 7$ ) и октана ( $n = 8$ ), часто используемых как модельное топливо при анализе сжигания бензина и керосина — основных топлив современного транспорта. Для практических целей необходимы прогнозные оценки по использованию того или иного топлива и степени его взрывоопасности, которые весьма скудны в научной литературе и достаточно противоречивы. Цель данной работы — восполнить имеющийся пробел прогнозными оценками детонационных свойств углеводородных топлив метанового ряда, представив результаты комплексных расчетных и экспериментальных исследований горения и детонации предельных углеводородов.

### ОСНОВНЫЕ РАСЧЕТНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Методика расчета важнейших параметров детонации, включая размер ячейки  $a$  и критические энергии инициирования  $E^*$ , подробно изложена в [5, 6] и положена в основу компьютерной программы «Безопасность» (см., например, [7]). Расчеты ведутся в предположении идеальности газовых компонентов и химического равновесия продуктов.

Для банка термодинамических данных программы «Безопасность» (на базе [8–13]) были предварительно рассчитаны коэффициенты полиномов для энтальпии и энтропии предельных углеводородов в диапазоне температур, типичных для процессов горения и детонации (подобно рекомендуемому в [14]). В качестве исходных использованы табличные дан-

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-01-00347-а) и Сибирского отделения в рамках программы РАН № 7 «Фундаментальные проблемы энергетики: Экологически чистая энергетика на основе альтернативных энергоносителей».

Смесь	$D_0$ , м/с	$p_d$ , атм	$T_d$ , К	$p_v$ , атм	$T_v$ , К	$T_p$ , К	$T_{df}$ , К	$E_3$ , Дж	$a$ , мм
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	2 390	29.3	3 725	14.8	3 541	3 053	2 921	200	2.8
$\text{C}_2\text{H}_6 + 3.5\text{O}_2$	2 369	34	3 800	17.2	3 609	3 084	2 950	0.54	0.6
$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2$	2 357	36.2	3 827	18.3	3 634	3 094	2 960	0.62	0.62
$\text{C}_4\text{H}_{10} + 6.5\text{O}_2$	2 350	37.5	3 841	18.9	3 646	3 099	2 964	0.78	0.67
$\text{C}_5\text{H}_{12} + 8\text{O}_2$	2 346	38.4	3 851	19.4	3 655	3 102	2 967	0.76	0.66
$\text{C}_6\text{H}_{14} + 9.5\text{O}_2$	2 343	39	3 858	19.7	3 661	3 104	2 969	0.93	0.7
$\text{C}_7\text{H}_{16} + 11\text{O}_2$	2 342	39.5	3 863	19.9	3 665	3 106	2 971	1.33	0.79
$\text{C}_8\text{H}_{18} + 12.5\text{O}_2$	2 340	39.9	3 866	20.1	3 669	3 107	2 972	1.54	0.82
⋮									
$\text{C}_{10}\text{H}_{22} + 15.5\text{O}_2$	2 338	40.4	3 872	20.4	3 674	3 109	2 973	3.3	1.1
* $\text{C}_{10}\text{H}_{22} + 15.5\text{O}_2$	2 302	39.2	3 814	19.7	3 622	—	—	1.5	0.9
⋮									
$\text{C}_{20}\text{H}_{42} + 30.5\text{O}_2$	2 334	41.6	3 883	20.9	3 684	3 113	2 977	3.1	1.1
$\text{CH}_4$ —воздух (стех.)	1 803	17.2	2 778	8.8	2 585	2 224	2 031	$4.31 \cdot 10^3$	11.1
$\text{C}_2\text{H}_6$ —воздух (стех.)	1 802	18	2 812	9.2	2 620	2 257	2 068	$7.70 \cdot 10^4$	29.1
$\text{C}_3\text{H}_8$ —воздух (стех.)	1 800	18.2	2 821	9.3	2 629	2 266	2 078	$1.39 \cdot 10^5$	35.3
$\text{C}_4\text{H}_{10}$ —воздух (стех.)	1 798	18.4	2 823	9.4	2 632	2 268	2 081	$2.23 \cdot 10^5$	41.2
$\text{C}_5\text{H}_{12}$ —воздух (стех.)	1 797	18.5	2 826	9.4	2 635	2 271	2 084	$3.17 \cdot 10^5$	46.3
$\text{C}_6\text{H}_{14}$ —воздух (стех.)	1 796	18.6	2 828	9.5	2 637	2 272	2 086	$4.24 \cdot 10^5$	51
$\text{C}_7\text{H}_{16}$ —воздух (стех.)	1 796	18.6	2 229	9.5	2 638	2 274	2 087	$5.39 \cdot 10^5$	55.2
$\text{C}_8\text{H}_{18}$ —воздух (стех.)	1 796	18.6	2 830	9.5	2 639	2 274	2 088	$6.65 \cdot 10^5$	59.2
⋮									
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ —воздух (стех.)	1 795	18.7	2 831	9.6	2 640	2 276	2 089	$8.52 \cdot 10^5$	65.2
⋮									
$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ —воздух (стех.)	1 794	18.8	2 834	9.6	2 643	2 278	2 092	$2.48 \cdot 10^6$	92.9

\*В жидком исходном состоянии.

ные [8–13] для этих веществ в диапазоне температур  $298.15 \div 1500$  К.

Поскольку при обычных условиях большая часть предельных углеводородов представляет собой жидкости с невысоким давлением паров, приближенная оценка влияния жидкой фазы может быть сделана подобно работе [7]: жидкая фаза представляется в виде мелкодисперсного распыленного облака капель с пренебрежимо малыми размерами, когда можно пренебречь всеми физическими релаксационными процессами (ускорение, дробление, срыв погранично-

го слоя и т. п.), а энтальпия и энтропия исходного топлива «подправляются» на величины, соответствующие фазовому переходу жидкость — газ (при данной температуре). В такой постановке часть химической энергии смеси будет затрачена на фазовый переход, что повлечет за собой изменение основных параметров горения и детонации (в той или иной мере, заранее трудно предсказуемой).

В таблице представлены некоторые данные для стехиометрических топливно-кислородных и топливно-воздушных смесей (ТКС

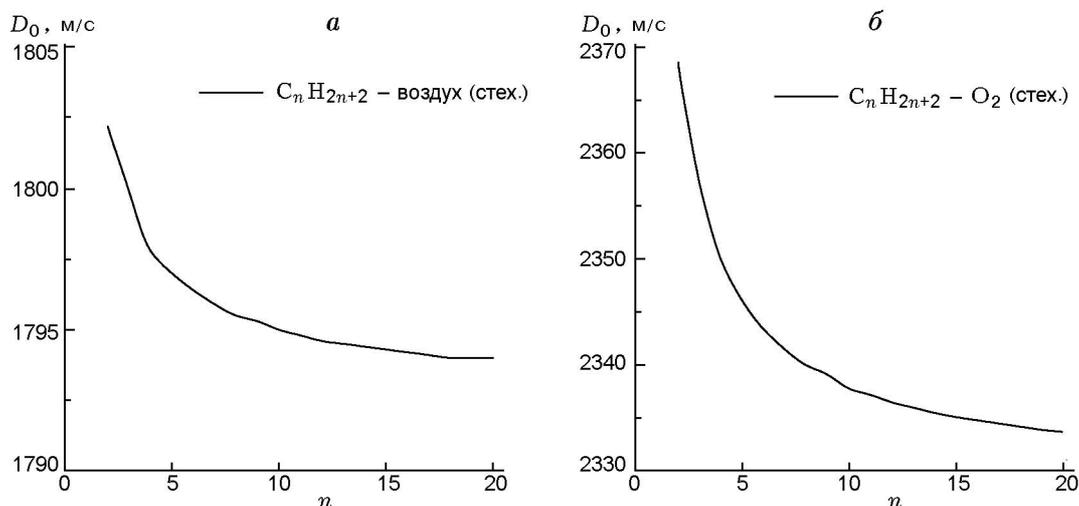


Рис. 1

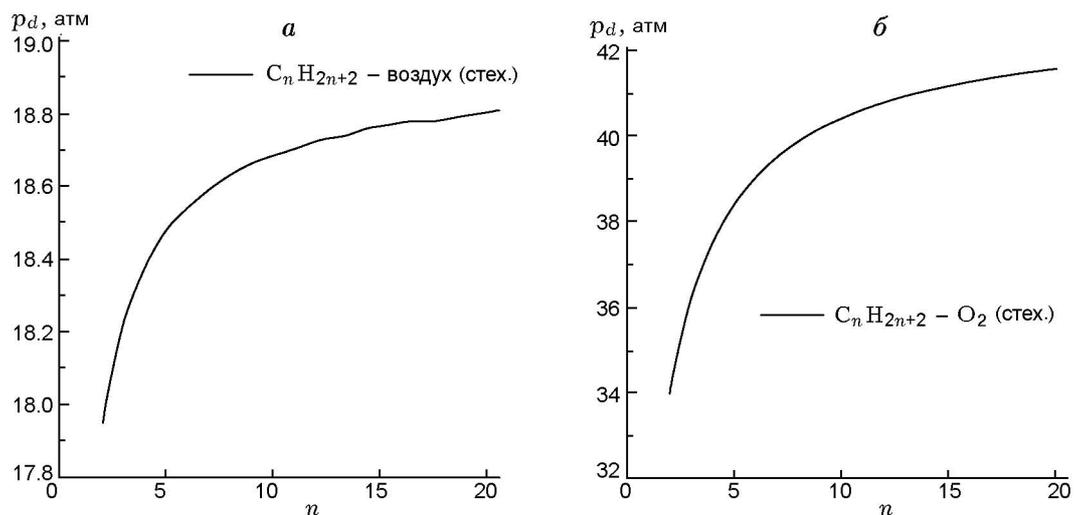


Рис. 2

и ТВС) в стандартном состоянии смеси ( $p_0 = 10^5$  Па (1.0 атм),  $T_0 = 298$  К): скорость детонации  $D_0$ , давление  $p_d$  и температура  $T_d$  продуктов детонации, давление  $p_v$  и температура  $T_v$  продуктов мгновенного взрыва в бомбе ( $v = \text{const}$ ), температура  $T_p$  продуктов горения в режиме  $p = \text{const}$ , температура  $T_{df}$  дефлаграционного горения. Звездочкой отмечен вариант расчета для жидкого  $C_{10}H_{22}$  в исходном состоянии, строчкой выше — для газообразного состояния. Видно вполне объяснимое снижение параметров детонации за счет затрат части химической энергии на фазовый переход жидкость — газ. Для расчета этих величин требуются лишь термодинамические дан-

ные веществ.

На рис. 1–3 представлены скорости детонации, давления и температуры продуктов детонации для предельных углеводородов в стехиометрических смесях с воздухом (а) и кислородом (б).

#### КИНЕТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ. СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЕТНЫХ ВЕЛИЧИН

Для расчета критической энергии инициирования сферической детонации  $E_3$  и размера ячейки многофронтной детонации  $a$  (см. таблицу) требуются кинетические данные.

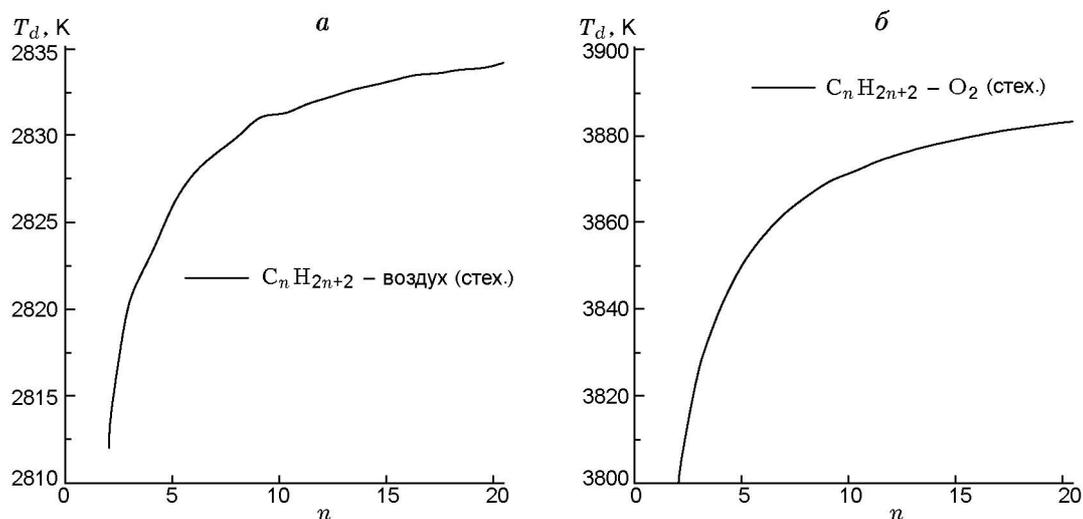


Рис. 3

На первом этапе для первых четырех представителей предельных углеводородов (метана, этана, пропана и бутана) для расчета критических энергий плоского ( $E_1$ ), цилиндрического ( $E_2$ ) и сферического ( $E_3$ ) инициирования, размера ячейки  $a$ , критического диаметра дифракции  $d^{**}$  были использованы коэффициенты формулы Аррениуса для их индивидуальных задержек воспламенения [2–4]. Из различного набора этих коэффициентов для метана удалось подобрать такие, которые предсказывают минимальное отклонение от экспериментальных значений по совокупности параметров. О степени достоверности расчетных пара-

метров можно судить по рис. 4–7; 8,а, где они сравниваются с экспериментальными данными [5, 15–29].

На рис. 4, 5 представлены зависимости размера ячейки от начального давления для чистой метановоздушной смеси (рис. 4,а) и разбавленной аргоном (рис. 4,б), азотом (рис. 5,а), а также при изменении концентрации метана в воздушных смесях (рис. 5,б). На рис. 6 приведены аналогичные данные для критического диаметра дифракции детонационной волны: в зависимости от начального давления (рис. 6,а), при разбавлении азотом (рис. 6,б). Наконец, на рис. 7,а,б, 8,а представлены данные по ини-

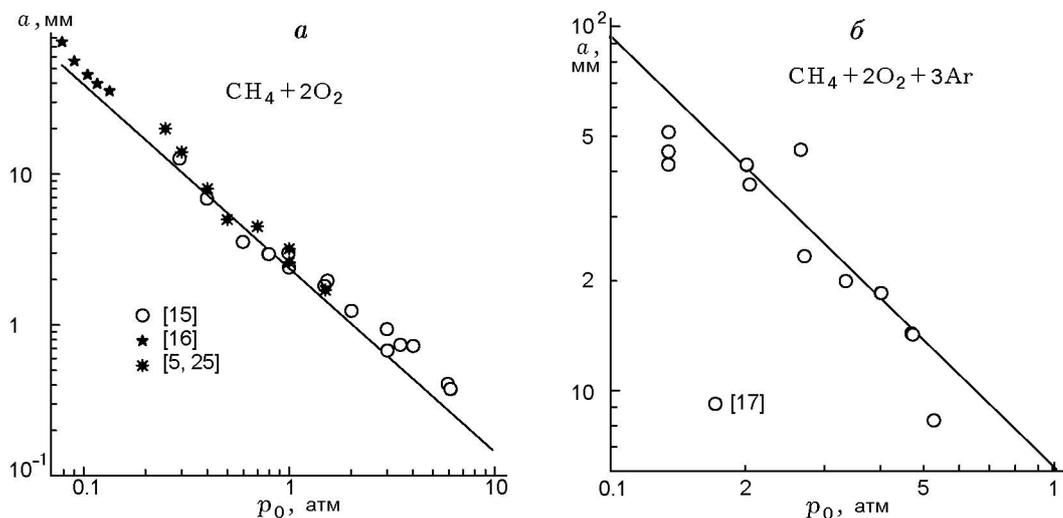


Рис. 4

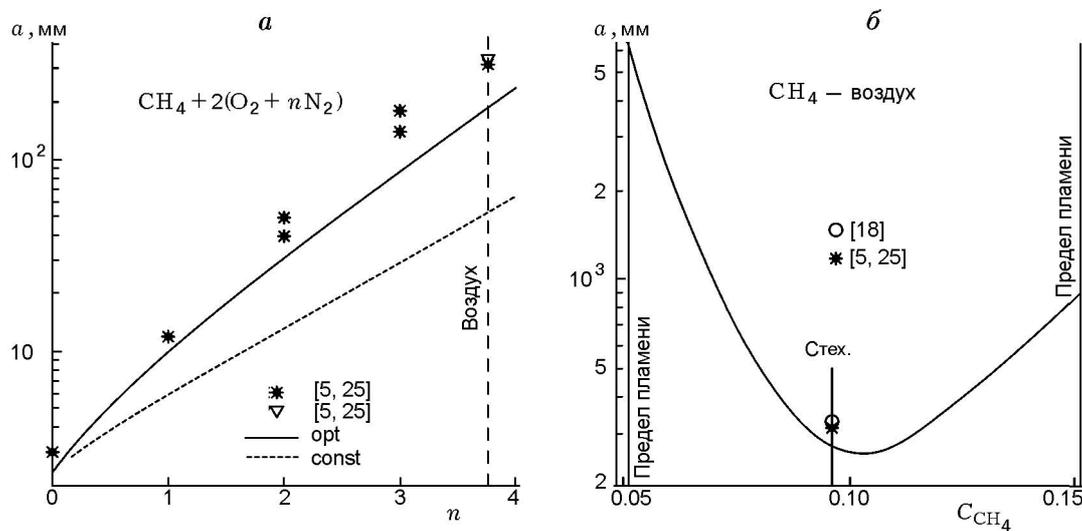


Рис. 5

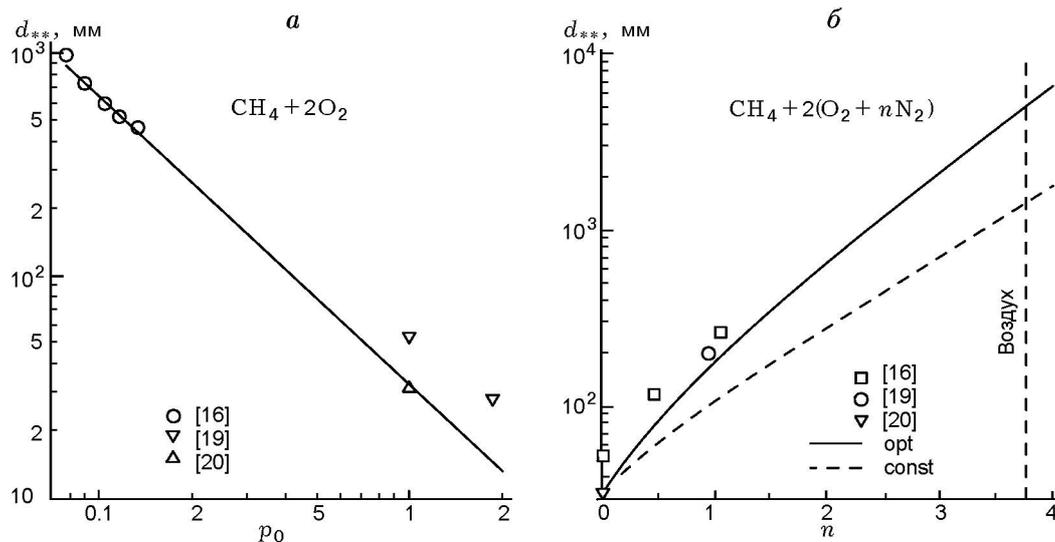


Рис. 6

цированию плоской, цилиндрической и сферической детонации (сплошные линии — расчет, символы — экспериментальные данные; на рис. 8,  $a$   $m_*$  — масса инициирующих зарядов ВВ в граммах тротила).

Для бытовых газов (этана, пропана и бутана) прогнозная задача решается успешно [30], хотя степень согласования расчетных величин с экспериментальными несколько хуже, чем для метана. Например, можно неплохо согласовать размер ячейки, но при этих же кинетических коэффициентах другие параметры, как то критический диаметр дифракции детонационной волны или энергии инициирования, бу-

дут отличаться от экспериментальных. Можно подобрать коэффициенты для энергии инициирования, но при этом разойдутся размеры ячеек и т. д. Причина подобного может быть связана как с недостатком (малочисленностью) самих кинетических данных для этих топлив (и, как следствие, ненадежностью осреднения), так и с недостаточной точностью экстраполяции этих кинетических данных на детонационные условия. Очевидно, что только в случае удовлетворительного согласования по совокупности параметров детонации можно говорить о надежности кинетических коэффициентов при прогнозных расчетах параметров детонации.

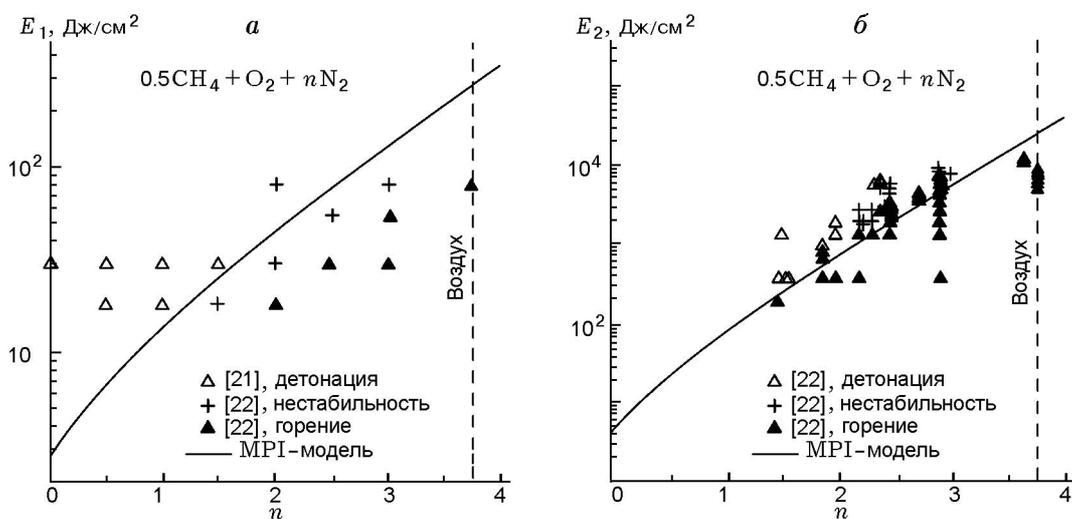


Рис. 7

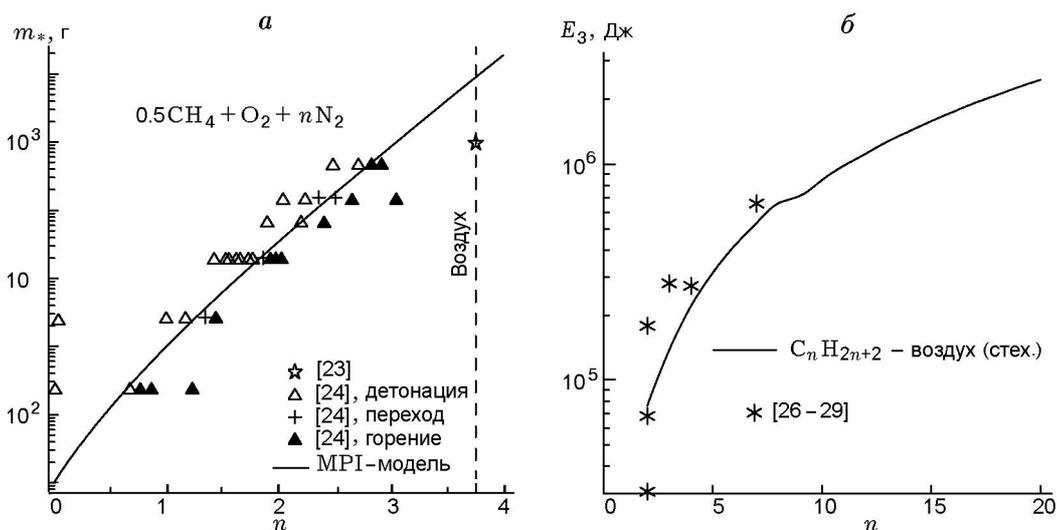


Рис. 8

К сожалению, уже для следующего представителя предельных углеводородов из известных кинетических коэффициентов не удастся выбрать такие, которые приводили бы к согласованию с экспериментальными данными по совокупности параметров детонации. Известные данные в лучшем случае демонстрируют согласование лишь отдельного параметра, но не их совокупности и только в достаточно узкой области варьируемых параметров.

Если кинетические данные для большинства топлив неизвестны или известны лишь по порядку величины, можно использовать гипотезу о подобии свойств веществ в гомологических рядах (см., например, [14]).

Поэтому на втором этапе был выполнен анализ вклада наиболее важных элементарных реакций, для которых имеются достаточно надежные кинетические коэффициенты. В [31] отмечалось (на примере смеси синтез-газа с воздухом  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$ ), что расчеты периода индукции с использованием детальной кинетической схемы лишь на качественном уровне согласуются с экспериментальными данными: общее поведение — уменьшение размера зоны индукции по мере увеличения концентрации водорода. После подробного анализа вклада различных элементарных реакций авторы [31] отметили, что поведение размера ячейки в этой сложной системе, содержащей основные

атомы большинства горючих систем С, Н, О, N, коррелирует не с концентрацией исходных компонентов, а с концентрацией промежуточного радикала ОН. В свою очередь, это замечание может служить дополнительным аргументом в пользу важнейшей роли водородной кинетики даже при горении углеводородов, поскольку радикал ОН является одним из базовых в схеме детальной кинетики водородных смесей. После подробного анализа с учетом вышесказанного из множества возможных реакций с участием предельных углеводородов предпочтение отдано водороду как основному элементу всех углеводородов, а его кинетическая схема выбрана в качестве определяющей.

С использованием водородной кинетики были рассчитаны параметры горения и детонации предельных углеводородов в смеси с кислородом и воздухом. На рис. 8, б представлены расчетные данные о критической энергии инициирования сферической детонации стехиометрических топливно-воздушных смесей, а также приведены экспериментальные точки (за исключением метана). Видно, что расчетные и экспериментальные величины согласуются вполне удовлетворительно, что, в свою очередь, служит дополнительным аргументом в пользу корректности выбора водородной кинетики в качестве базовой для расчета параметров детонации предельных углеводородов (опять же — за исключением метана). Особые свойства метана как «родоначальника» предельных углеводородов проявлялись и для других его характеристик. Отметим, что водородная кинетика предсказывает относительно незначительное увеличение критической энергии инициирования предельных углеводородов в смеси с воздухом (от 15 г ТНТ для этана до 500 г для эйкозана при стехиометрическом соотношении). Для метана водородная кинетика предсказывает массу заряда около 1 г ТНТ (см. таблицу) (как для водородно-воздушной смеси), в то время как индивидуальная кинетика метана — около 17 кг ТНТ (экспериментального подтверждения этой величины до сих пор нет).

Совокупность полученных данных и степень согласования с экспериментом позволяют говорить о корректности предсказания взрывоопасности смесей с помощью программы «Безопасность». Данная программа может быть рекомендована к широкому использованию при расчетах газодинамических течений, спрово-

ждаемых химическими реакциями, в области давлений и температур, характерных для процессов горения как традиционно используемых, так и перспективных топлив. Программа уже была эффективно задействована при решении столь важной экологической проблемы, как снижение токсичности двигателей внутреннего сгорания за счет применения новых технологий и принципов сжигания топлив. Программа постоянно пополняется новыми термодинамическими, кинетическими и экспериментальными данными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнены расчеты параметров сгорания и детонации предельных углеводородов в смеси с кислородом и воздухом в широком диапазоне изменения начальных параметров: давления, температуры, концентрации топлива и его фазового состояния.

2. Из-за отсутствия кинетических данных о задержках воспламенения значительно большинства предельных углеводородов для оценок выбрана в качестве базовой водородная кинетика.

3. Разбавление топливно-кислородных смесей азотом и переход к воздушным смесям проявляется для предельных углеводородов подобно другим топливам — снижение скорости, температуры, давления, увеличение критической энергии инициирования и т. д., несмотря на особенности кинетического механизма индукционной стадии реакции (чисто цепной для водорода и существенно более сложной для углеводородных топлив).

4. Расчетные значения критической энергии инициирования хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, что свидетельствует о корректности выбора водородной кинетики в качестве оценочной для предельных углеводородов (за исключением родоначальника — метана).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вестбрук Ч., Уртъев П. Применение химической кинетики для определения критических параметров газовой детонации // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 6. — С. 65–76.
2. Заманский В. М., Борисов А. А. Механизм и промотирование самовоспламенения перспективных топлив // Итоги науки и техники. Сер. Кинетика. Катализ. — М.: ВИНТИ, 1989.

3. **Zamansky V. M., Borisov A. A.** Promotion of high-temperature self-ignition // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1992. — V. 18. — P. 297–325.
4. **Бабушок В. И., Дакданча А. Н.** Глобальные кинетические параметры для высокотемпературных газофазных реакций // *Физика горения и взрыва.* — 1993. — Т. 29, № 4. — С. 48–80.
5. **Васильев А. А.** Околокритические режимы газовой детонации. — Новосибирск, 1995.
6. **Vasil'ev A. A.** Detonation hazards of gaseous mixtures // *Prevention of Hazardous Fires and Explosions. The Transfer to Civil Applications of Military Experiences* // V. E. Zarko et al. (Eds). — Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1999. — P. 93–108.
7. **Васильев А. А., Валишев А. И., Васильев В. А., Панфилова Л. В.** Характеристики горения и детонации гидразина и его метилпроизводных // *Физика горения и взрыва.* — 2000. — Т. 36, № 3. — С. 81–96.
8. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ:** Справочник / Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурузов, В. Ф. Медведев и др. — М.: Изд-во АН СССР, 1962.
9. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ:** Справочное издание. В 4 т. / Под ред В. П. Глушко. — М.: Наука, 1979. — Т. I–II.
10. **Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания:** Справочник / В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегалин, А. П. Тишин, В. А. Худяков. Т. I. Методы расчета. — М.: ВИНТИ, 1971.
11. **Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания:** Справочник. В 5 т. — М.: ВИНТИ АН СССР, 1971.
12. **Вукалович М. П., Кириллин В. А., Ремизов С. А.** Термодинамические свойства газов. — М.: ГНТИ машиностроит. и судостроит. лит., 1953.
13. **Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.** Химическая термодинамика органических соединений — М.: Мир, 1971.
14. **Киреев В. А.** Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М.: Химия, 1970.
15. **Манжалей В. И., Митрофанов В. В., Субботин В. А.** Измерение неоднородностей детонационного фронта в газовых смесях при повышенных давлениях // *Физика горения и взрыва.* — 1974. — Т. 10, № 1. — С. 102–110.
16. **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.
17. **Strehlow R. A., Engel C. D.** Transverse waves in detonation: II. Structure and spacings in  $H_2-O_2$ ,  $C_2H_2-O_2$ ,  $C_2H_4-O_2$  and  $CH_4-O_2$  systems // *AIAA Journal.* — 1969. — V. 7, N 3. — P. 492–496.
18. **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* / I. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim, R. I. Soloukhin (Eds). — N. Y., 1983. — P. 23–37. (*Progress in Astronautics and Aeronautics*; V. 94).
19. **Matsui H., Lee J. H.** On the measure of the relative detonation hazards of gaseous fuel-oxygen and air mixtures // 17th Symp. (Intern.) on Combust. — 1978. — P. 1269–1280.
20. **Зельдович Я. Б., Когарко С. М., Симонов Н. Н.** Экспериментальное исследование сферической газовой детонации // *ЖТФ.* — 1956. — Т. 26, № 8. — С. 1744–1768.
21. **Ohyagi S., Yoshihashi T., Harigaya Y.** Direct initiation of planar detonation waves in methane/oxygen/nitrogen mixtures // *Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonations* / I. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim, R. I. Soloukhin (Eds). — N. Y., 1983. — P. 3–22. (*Progress in Astronautics and Aeronautics*; V. 94).
22. **Nicholls J. A., Sichel M., Gabrijel Z., Oza R. D., Vandermolen R.** Detonability of unconfined natural gas-air clouds // 17th Symp. (Intern.) on Combust. — 1978. — P. 1223–1234.
23. **Когарко С. М., Адушкин В. В., Лямин А. Г.** Исследование сферической детонации газовых смесей // *НТПГВ.* — 1965. — № 2. — С. 22–34.
24. **Bull D. C., Elsworth J. E., Hooper G., Quinn C. P.** A study of spherical detonation in mixtures of methane and oxygen diluted by nitrogen // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 1976. — V. 9. — P. 1191.
25. **Vasil'ev A. A.** Cell size as the main geometric parameter of multifront detonation wave // *J. Propulsion and Power.* — 2006. — V. 22, N 6. — P. 1245–1260.
26. **Алексеев С. П., Мацуков Д. И., Яхимович В. Н.** Детонационная ячейка в неограниченном бензиновоздушном аэрозоле // *Физика горения и взрыва.* — 1992. — Т. 28, № 5. — С. 92–96.
27. **Benedick W. B.** Review of large scale fuel-air explosion tests and techniques // *Fuel-Air Explosions, Proc. Intern. Conf. on Fuel-Air Explosions, McGill University, Montreal, Canada* / J. H. S. Lee, C. M. Guirao (Eds). — University of Waterloo Press, 1982. — P. 507–532.
28. **Elsworth J. E., Shuff P. J., Ungut A.** «Galloping» gas detonations in the spherical mode // *Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonations* / I. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim, R. I. Soloukhin (Eds). — N. Y., 1983. — P. 130–150. (*Progress in Astronautics and Aeronautics*; V. 94).

29. **Edwards D. H., Hooper G., Morgan I. M.** An experimental investigation of the direct initiation of spherical detonation // *Acta Astronaut.* — V. 3. — 1975. — P. 117–130.
30. **Васильев А. А.** Энергетические аспекты инициирования бытовых газов // *Физика горения и взрыва.* — 2008. — Т. 44, № 1. — С. 96–101.
31. **Austin J. M., Shepherd J. E.** Detonations in hydrocarbon fuel blends // *Combust. Flame.* — 2003. — V. 132. — P. 73–90.

*Поступила в редакцию 29/1 2009 г.*

---