

УДК 662.612:32

ПРОСТАЯ КИНЕТИКА И СТРУКТУРА ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ В МЕТАНОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

А. В. Фёдоров¹, П. А. Фомин², Д. А. Тропин¹

¹Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск
fedorov@itam.nsc.ru, D.A.Tropin@yandex.ru

²Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, pavel_fomin_new@mail.ru

Предложена приведенная двухстадийная модель детонационного сгорания метана в кислороде и воздухе для эквимольных и бедных горючим смесей. Рассчитаны одномерные структуры детонационной волны при различном соотношении между горючим и окислителем, соответствующие перескату режиму и режиму Чепмена — Жуге. Сравнение рассчитанных зависимостей скорости детонации от концентрации метана в метаноокислородной смеси с представленными в литературе данными показало их удовлетворительное соответствие.

Ключевые слова: детонация, структура детонационной волны, двухстадийная приведенная кинетика, метановоздушная смесь.

ВВЕДЕНИЕ

Взрывоопасные смеси, образующиеся в угольных шахтах, это смеси воздуха и природного газа, который состоит в основном из метана с небольшими примесями других углеводородов. Хотя большинство случайных взрывов газа в угольных шахтах порождают волны дефлаграции, наихудший сценарий предполагает рождение детонационных волн (ДВ), которые чрезвычайно разрушительны, давление в них может достигать 10 МПа при отражениях.

Имеющиеся экспериментальные исследования детонации метановоздушных смесей посвящены измерению концентрационных пределов распространения волны [1–4], размера детонационной ячейки [4–8], критических условий, обеспечивающих успешный переход детонации из узкого канала в объем [4, 6, 9, 10], и исследованию процесса инициирования детонации [4, 8, 11–16]. Расчет размера ячейки детонационной волны на основе аналитической модели сделан в [4, 17]. Там же проведен расчет энергии прямого инициирования детонации.

Для моделирования детонационных режимов сгорания метановоздушных смесей разработаны детальные кинетические схемы [18].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0645), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 11-08-00144-а, 11-01-00634) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 26.2.

© Фёдоров А. В., Фомин П. А., Тропин Д. А., 2014.

Они тестированы по зависимостям длин зон индукции от параметров состояния: начального давления и температуры смеси, концентраций горючего и окислителя, степени разбавления азотом. В то же время широкое применение этих кинетических схем в расчетах детонационных течений сдерживается значительной продолжительностью вычислений, обусловленной необходимостью расчета жестких систем уравнений химической кинетики и нелинейных уравнений газовой динамики. Это является одной из причин того, что до сих пор не проведено численного расчета ячеистой структуры детонационной волны в метаноокислородных и метановоздушных смесях с использованием детальной кинетики химической реакции.

Отметим, что для оценки параметров взрыва реагирующей смеси в тех или иных практических условиях бывает достаточно иметь некоторую приведенную кинетику, например типа модели [19–21], которая в своих различных модификациях вполне удовлетворительно описывает интегральные параметры смеси, такие как молярная масса, показатель адиабаты, внутренняя энергия среды в зоне основного тепловыделения ДВ в водородовоздушных смесях и термодинамические параметры водородовоздушных и углеводородовоздушных смесей в состоянии химического равновесия. Модель согласована со вторым началом термодинамики, обладает высокой точностью, а константы модели имеют четкий физический смысл. Представляется интересным модифици-

ровать данную модель для описания химической реакции в метановоздушной смеси и считать структуру плоской ДВ и параметры волны Чепмена — Жуге.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Исследуется пространство, заполненное смесью метана и воздуха. В общем виде химический состав газовой смеси описывается формулой $a_1\text{CH}_4 + a_2\text{O}_2 + a_3\text{N}_2$. Без ограничения общности можно полагать, что $a_1 = 1$. Будем рассматривать случаи, когда $a_2 \geq 1$. В стехиометрической метановоздушной смеси $a_2 = 2$, $a_3 = 7.52$. Пусть по смеси распространяется плоская ДВ, за фронтом которой смесь воспламеняется и происходит ее последующее горение. Химические реакции в структуре ДВ будем рассчитывать по двухстадийной приведенной кинетике.

Первая стадия — период индукции — описывается общепринятым уравнением

$$\frac{dY}{dt} = \frac{1}{\tau_{ign}}, \quad (1)$$

где Y — доля периода индукции, а зависимость времени задержки воспламенения τ_{ign} метана в воздухе от параметров смеси можно определить, например, по формуле из [22], которая рекомендована в [4, 17] как наилучшая для расчета размера ячейки детонационной волны:

$$\tau_{ign} = 6 \cdot 10^{-9} \text{ с} \cdot \text{моль}/\text{м}^3 [\text{O}_2]^{-1} \times \times \exp \frac{33\,200 \text{ кал}/\text{моль}}{RT},$$

где $[\text{O}_2] = \frac{\rho}{\mu} \frac{a_2}{1 + a_2 + a_3}$ — молярно-объемная концентрация кислорода, ρ — плотность, μ — молярная масса. В начале периода индукции $Y = 0$, во время индукции значение Y монотонно увеличивается вплоть до 1 в момент окончания периода.

Пусть D_{H_2} , D_{O_2} , D_{OH} , $D_{\text{H}_2\text{O}}$, D_{CH_4} , D_{CO} , D_{CO_2} — энергии диссоциации молекул H_2 , O_2 , OH , H_2O , CH_4 , CO и CO_2 на атомы, а \tilde{D}_{H_2} , \tilde{D}_{O_2} , \tilde{D}_{OH} , $\tilde{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, \tilde{D}_{N_2} , \tilde{D}_{CH_4} , \tilde{D}_{CO} , \tilde{D}_{CO_2} — химические части внутренней энергии молекул H_2 , O_2 , OH , H_2O , N_2 , CH_4 , CO и CO_2 . В соответствии со справочником [23] $D_{\text{H}_2} = 103\,264$ кал/моль, $D_{\text{O}_2} =$

117 973 кал/моль, $D_{\text{OH}} = 101\,360$ кал/моль, $D_{\text{H}_2\text{O}} = 219\,361$ кал/моль, $D_{\text{CH}_4} = 392\,118$ кал/моль, $D_{\text{CO}} = 255\,790$ кал/моль, $D_{\text{CO}_2} = 381\,543$ кал/моль. Примем, как и в модели [19–21], за начало отсчета химической части внутренней энергии предельно диссоциированное состояние, т. е. состояние, в котором химическая часть внутренней энергии атомов H , O и молекул CO , N_2 равна нулю. Тогда химические части внутренней энергии молекул H_2 , O_2 , OH , H_2O равны соответствующим энергиям диссоциации молекул на атомы, взятым с отрицательным знаком. Химические части внутренней энергии молекул CO_2 и CH_4 равны $\tilde{D}_{\text{CH}_4} = -(D_{\text{CH}_4} - D_{\text{CO}}) = -136\,328$ кал/моль, $\tilde{D}_{\text{CO}_2} = -(D_{\text{CO}_2} - D_{\text{CO}}) = -125\,753$ кал/моль.

Заменим реальные многостадийные процессы, проходящие в период индукции, некоторой брутто-реакцией, которую выберем на основании следующих общих соображений.

Рост температуры (и, соответственно, суммарное тепловыделение химических реакций) к окончанию периода индукции невелик. Поэтому брутто-реакцию выберем таким образом, чтобы ее тепловой эффект был много меньше максимально возможного теплового эффекта, соответствующего полной рекомбинации продуктов реакции с образованием молекул CO_2 и H_2O . Отметим, что при выполнении этого условия тепловой эффект брутто-реакции будет также много меньше и теплового эффекта в точке Чепмена — Жуге.

В период индукции протекают химические реакции, связанные с появлением и ростом количества активных центров и развалом тяжелых молекул. Последними в нашем случае являются молекулы метана. В этой связи будем полагать, что в период индукции все молекулы метана разлагаются с образованием молекул CO . В продуктах брутто-реакции не будем учитывать атомы C , поскольку рассматриваемая смесь содержит более чем достаточное количество окислителя ($a_2 \geq 1$).

Таким образом, мы полагаем, что каждая молекула метана в рассматриваемой смеси во время периода индукции испытывает следующее химическое превращение: $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH} + 1.5\text{H}_2$. Именно такая брутто-реакция наилучшим, по нашему мнению, образом удовлетворяет описанным выше условиям. Тепловой эффект этой реакции $Q_T = \tilde{D}_{\text{CH}_4} + \tilde{D}_{\text{O}_2} - \tilde{D}_{\text{CO}} - \tilde{D}_{\text{OH}} - 1.5\tilde{D}_{\text{H}_2}$ равен 1 955 кал/моль.

Нетрудно показать, что это существенно меньше максимально возможного теплового эффекта химической реакции Q_{\max} , приходящегося на один моль CH_4 . Например, для стехиометрической метанокислородной смеси величина Q_{\max} соответствует тепловому эффекту реакции $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($Q_{\max} = \tilde{D}_{\text{CH}_4} + 2\tilde{D}_{\text{O}_2} - \tilde{D}_{\text{CO}_2} - 2\tilde{D}_{\text{H}_2\text{O}}$) и равна 192 201 кал/моль. Видно, что действительно $Q_{\max} \gg Q_{\tau}$.

Пусть β — доля неразложившегося метана. В начальном состоянии $\beta = 1$, во время индукции значение β монотонно уменьшается, а в конце периода индукции $\beta = 0$. В соответствии с описанным выше химическим превращением, испытываемым молекулами метана при разложении, в период индукции химический состав смеси $\text{CH}_4 + a_2\text{O}_2 + a_3\text{N}_2$ при $a_2 \geq 1$ имеет следующий вид: $\beta\text{CH}_4 + (1 - \beta)\text{CO} + (1 - \beta)\text{OH} + (1.5 - 1.5\beta)\text{H}_2 + (a_2 - 1 + \beta)\text{O}_2 + a_3\text{N}_2$.

Отметим, что величина β влияет лишь на профили параметров волны в зоне индукции, а скорость волны, параметры потока в точке Чепмена — Жуге и зона основного тепловыделения от β не зависят. Поэтому при выполнении указанных выше условий конкретный вид формулы для вычисления β лишь количественно влияет на профили параметров волны в зоне индукции. Как правило, скорость химического превращения в конце периода индукции ускоряется. В этой связи представляется разумным выбрать такую формулу для вычисления β , в которой учитывались бы все указанные условия, а скорость уменьшения β росла бы по мере движения смеси в зоне индукции. Например, величину β можно определять так:

$$\beta = \frac{\exp \alpha - \exp(\alpha Y)}{\exp \alpha - 1},$$

где константа $\alpha > 1$.

Суммарная масса смеси $\text{CH}_4 + a_2\text{O}_2 + a_3\text{N}_2$ равна $M = \mu_{\text{C}} + 4\mu_{\text{H}} + 2a_2\mu_{\text{O}} + 2a_3\mu_{\text{N}}$, где μ_{C} , μ_{H} , μ_{O} , μ_{N} — молярные массы атомов С, Н, О, N. Начальная молярная масса смеси определяется по формуле $\mu_0 = M/(1 + a_2 + a_3)$. В период индукции молярная масса смеси равна $\mu = M/(2.5 - 1.5\beta + a_2 + a_3)$. В момент окончания периода состав смеси следующий: $\text{CO} + \text{OH} + 1.5\text{H}_2 + (a_2 - 1)\text{O}_2 + a_3\text{N}_2$. В случае стехиометрической смеси это соответствует составу $\text{CO} + \text{OH} + 1.5\text{H}_2 + \text{O}_2 + 7.52\text{N}_2$.

Вторую стадию — зону основного тепловыделения — будем описывать уравнением

приведенной кинетики [21]:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu}{dt} = & 4K_+ \frac{\rho^2}{\mu} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}}\right)^2 - \\ & - AT^{3/4} \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right]^{3/2} \times \\ & \times \rho \left(\frac{\mu}{\mu_{\min}} - 1\right) \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь μ_{\min} , μ_{\max} — молярные массы смеси в предельно диссоциированном и предельно рекомбинированном состояниях, θ — средняя энергия возбуждения колебательных степеней свободы молекул, E_D — средняя энергия диссоциации продуктов реакции, K_+ , A — константы скорости рекомбинации и диссоциации продуктов реакции. Алгоритм вычисления констант μ_{\min} , μ_{\max} , E_D , θ , K_+ , A изложен в [19–21, 24].

Уравнения, описывающие распространение ДВ в реагирующей смеси газов в системе координат, связанной с фронтом ДВ, имеют стандартный вид трех законов сохранения — массы, импульса и энергии для смеси в целом:

$$\rho U = \rho_0 U_0 = c_1,$$

$$p + c_1 U = p_0 + c_1 U_0 = c_2, \quad (3)$$

$$e(T, \mu) + \frac{p}{\rho} + \frac{U^2}{2} = e(T_0, \mu_0) + \frac{p_0}{\rho_0} + \frac{U_0^2}{2} = c_3,$$

Внутренняя энергия реакционноспособной смеси определяется из соотношения $e = e_{ch} + e_{th}$, где e_{ch} — химическая часть внутренней энергии, а e_{th} — ее термодинамическая часть. Химическая часть определяется следующим образом. В начальном состоянии ($\beta = 1$) и в период индукции

$$\begin{aligned} e_{ch} = & \frac{1}{M} [\beta \tilde{D}_{\text{CH}_4} + (1 - \beta) \tilde{D}_{\text{OH}} + \\ & + (1.5 - 1.5\beta) \tilde{D}_{\text{H}_2} + (a_2 - 1 + \beta) \tilde{D}_{\text{O}_2}]. \end{aligned}$$

По истечении периода индукции [19–21]:

если $\mu \geq \mu_{\text{CJ}}$,

$$e_{ch} = E_D \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{\min}} \right),$$

если $\mu < \mu_{CJ}$,

$$e_{ch} = E_D \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{\min}} \right) + \left[e_{1,ch}^* - E_D \left(\frac{1}{\mu^*} - \frac{1}{\mu_{\min}} \right) \right] \frac{\mu_{CJ} - \mu}{\mu_{CJ} - \mu^*}.$$

Индексом * обозначены значения параметров в момент окончания периода индукции.

Термодинамическая часть внутренней энергии определяется по формуле [21]

$$e_{th} = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} \right] \frac{RT}{\mu},$$

где μ_a — молярная масса смеси в атомарном состоянии.

Термическое уравнение состояния для газовой смеси имеет вид

$$p = \rho T \frac{R}{\mu}. \quad (4)$$

Дополним систему (1)–(4) уравнением, описывающим период индукции,

$$U \frac{dY}{d\zeta} = \frac{1}{\tau_{ign}} \quad (5)$$

и уравнением кинетики горения

$$\frac{d\mu}{d\zeta} = \frac{W}{U}, \quad (6)$$

где

$$W = W(T, \mu, \rho) = 4K_+ \rho^2 \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}} \right)^2 \frac{1}{\mu} - A_2 T^{3/4} \rho \left[1 - \exp \left(-\frac{\theta}{T} \right) \right]^{3/2} \times \exp \left(-\frac{E_D}{RT} \right) \left(\frac{\mu}{\mu_{\min}} - 1 \right).$$

Система уравнений (1)–(6) служит для решения задачи о структуре детонационной волны после того, как стандартным образом мы поставим для нее краевую задачу на собственные значения, которыми являются значения скорости детонационной волны [25].

МЕТОД РЕШЕНИЯ. СВЕДЕНИЕ К ОДНОМУ УРАВНЕНИЮ ДЛЯ СКОРОСТИ СМЕСИ

Все параметры смеси можно известным образом выразить через ее скорость: $\rho = \frac{c_1}{U}$, $p = c_2 - c_1 U$, $T = \frac{(c_2 - c_1 U) U}{R c_1} \mu$. Далее можно получить дифференциальное уравнение, определяющее скорость смеси.

Для этого продифференцируем систему уравнений (3) по ζ и в результате запишем обыкновенное дифференциальное уравнение для скорости смеси

$$\frac{dU}{d\zeta} = \frac{W(p_T e_\mu - p_\mu e_T)}{\rho e_T (U^2 - c_f^2)}, \quad (7)$$

где производные от внутренней энергии таковы:

$$\begin{aligned} \frac{\partial e}{\partial \mu} = & -\frac{RT}{\mu^2} \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} \right] + \\ & + \frac{RT}{\mu} \left[\frac{3}{4\mu_a} + \frac{3}{2\mu_a} \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} \right] + \frac{\partial e_{ch}}{\partial \mu}, \end{aligned}$$

$$\frac{\partial e_{ch}}{\partial \mu} = \begin{cases} 0, & t \leq \tau_{ign}, \\ -\frac{E_D}{\mu^2}, & t > \tau_{ign}, \mu \geq \mu_{CJ}, \\ -\frac{E_D}{\mu^2} - \left[e_{ch}^* - E_D \left(\frac{1}{\mu^*} - \frac{1}{\mu_{\min}} \right) \right] \times \\ \quad \times \frac{1}{\mu_{CJ} - \mu^*}, & t > \tau_{ign}, \mu < \mu_{CJ}, \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial e}{\partial T} = & \frac{R}{\mu} \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} \right] - \frac{R}{\mu} \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \times \\ & \times \frac{\theta \exp(\theta/T) - 1 - (\theta/T) \exp(\theta/T)}{[\exp(\theta/T) - 1]^2}, \end{aligned}$$

c_f — замороженная скорость звука, определяемая по замороженному показателю адиабаты γ_f .

РАВНОВЕСНЫЕ ПАРАМЕТРЫ В ПЛОСКОСТИ ЧЕПМЕНА — ЖУГЕ

Известно, что до решения краевой задачи можно рассчитать равновесные параметры, т. е. динамические и термодинамические параметры смеси в плоскости Чепмена — Жуге, так же как и скорость детонационной волны. Определяющие уравнения при условии равновесия течения $W = 0$ являются нелинейными относительно переменных U, T с неявной зависимостью $T(U)$, поэтому затруднительно аналитически получить равновесные параметры. Их можно получить численно. Алгоритм нахождения заключается в следующем. Приравняв нулю уравнение для скорости реакции

$$W = 4K_+\rho^2 \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}}\right)^2 \frac{1}{\mu} - A_2 T^{3/4} \rho \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right]^{3/2} \times \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \left(\frac{\mu}{\mu_{\min}} - 1\right) = 0,$$

находим равновесное значение молекулярной массы смеси:

$$\mu = \mu_e(\rho, T) = \frac{-B(\rho, T) - \sqrt{B^2(\rho, T) - 4A(\rho, T)C(\rho)}}{2A(\rho, T)}, \quad (8)$$

где

$$A(\rho, T) = \frac{4K_+\rho^2}{\mu_{\max}^2} - A_2 T^{3/4} \rho \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right]^{3/2} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \frac{1}{\mu_{\min}},$$

$$B(\rho, T) = -\frac{8K_+\rho^2}{\mu_{\max}} + A_2 T^{3/4} \rho \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right]^{3/2} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right),$$

$$C(\rho) = 4K_+\rho^2.$$

Подставляя это уравнение в уравнение состояния, получаем равновесное уравнение состояния для мгновенно прореагировавшей смеси:

$p = \rho T \frac{R}{\mu_e(\rho, T)}$. Тогда для расчета шести параметров ρ, U, p, T, e, U_0 в плоскости Чепмена — Жуге мы имеем три закона сохранения: массы импульса и энергии, два уравнения состояния, термическое и калорическое, и условие Чепмена — Жуге $U = c_e(\rho, T)$. Следовательно, в целом задача является корректной, и если решение этой системы существует, то детонационное течение Чепмена — Жуге будет определено.

Остается найти выражения для скорости звука, показателя адиабаты и теплоемкости. В общем виде калорическое уравнение состояния имеет вид $e = e(\mu(\rho, T), T)$, а термическое уравнение состояния — $p = p(\rho, T, \mu(\rho, T))$. Приведем некоторые известные данные из термодинамики. Из второго начала термодинамики следует, что теплоемкости определяются через энтропию смеси по формулам

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (9)$$

Производные энтропии можно связать уравнением

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Умножая его на температуру T и используя формулы (9), получаем

$$c_p = c_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (10)$$

Производную объема по температуре представим в виде

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1},$$

а производную энтропии выразим через внутреннюю энергию и давление:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = p + \left(\frac{\partial e}{\partial V}\right)_T.$$

Окончательно выражение для связи теплоемкостей принимает вид

$$c_p = c_V - \left[p + \left(\frac{\partial e}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^{-1}, \quad (11)$$

где $c_V = \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_V$. Подставляя в него выражения для термического и калорического уравнений состояния, как и в [19], получаем

$$c_p = c_V + \frac{\rho}{T} \left(e_{\mu} \mu_{\rho} - \frac{p}{\rho^2} \right) \frac{(T/\mu) \mu_T - 1}{1 - (\rho/\mu) \mu_{\rho}}. \quad (12)$$

Теперь определим равновесную и замороженную скорости звука. В равновесном состоянии молярная масса является функцией плотности и температуры. С учетом этого обстоятельства равновесная скорость звука определяется из следующего выражения:

$$\begin{aligned} c_e^2 &= \rho c_p \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} + \frac{\partial p}{\partial \mu_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial \rho} \right) \times \\ &\times \left(\rho c_p - \frac{\partial p}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial \mu_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial T} \right)^{-1} = \\ &= c_p \frac{RT}{\mu_e} \left(1 - \frac{\rho}{\mu_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial \rho} \right) \times \\ &\times \left(c_p - \frac{R}{\mu_e} + \frac{RT}{\mu_e^2} \frac{\partial \mu_e}{\partial T} \right)^{-1}. \quad (13) \end{aligned}$$

В замороженном состоянии молярная масса уже не является функцией плотности и температуры, поэтому замороженная скорость звука имеет вид

$$c_f^2 = \frac{\rho c_p (\partial p / \partial \rho)}{\rho c_p - pT} = \gamma_f \frac{p}{\rho}, \quad (14)$$

где

$$\gamma_f = \frac{c_p}{c_p - R/\mu}.$$

Теплоемкости в данном случае связаны соотношением

$$c_p = c_V + \frac{R}{\mu}, \quad c_V = \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{V,\mu}.$$

В итоге получаем выражения для замороженного и равновесного числа Маха:

$$M_f = \frac{U}{c_f}, \quad M_e = \frac{U}{c_e}.$$

СТРУКТУРА ДВ В СМЕСИ $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 7.52\text{N}_2$

По модели с приведенной кинетикой (1)–(7) была получена структура ДВ в стехиометрической метановоздушной смеси в режиме Чепмена — Жуге и пересжатом режиме.

В расчетах скорость детонации стехиометрической метановоздушной смеси в режиме Чепмена — Жуге D_{CJ} составила 1816 м/с. Для пересжатого режима выбрана скорость ДВ $D = 2000$ м/с, что соответствует параметру пересжатия $\eta = D/D_{\text{CJ}} = 1.1$. На рис. 1,а представлены распределения молярной массы смеси. Фронт ДВ находится в точке 0. Волна движется справа налево. За фронтом следует зона индукции. Вблизи конца зоны происходит интенсивное разложение метана. Далее идет зона основного тепловыделения, и в конечной точке достигается равновесное состояние, т. е. точка Чепмена — Жуге, в которой выполняется условие $U = c_e$ или $M_e = 1$ (рис. 1,б). Очевидно, в пересжатом режиме равновесное число Маха меньше единицы: $M_e = 0.69$. Из рис. 1,а видно, что на протяжении большей части периода индукции молярная масса газа не меняется. При приближении к концу зоны индукции она начинает уменьшаться. Это вызвано распадом молекул CH_4 с образованием CO , OH , H_2 . На рис. 1,в представлены распределения плотности, давления и температуры газа в ДВ. Они начинают изменяться только к концу периода индукции: их значения уменьшаются. В зоне основного тепловыделения давление и плотность продолжают падать, однако температура газа начинает расти. Если сравнивать два режима, то видно, что повышение температуры в ДВ в режиме Чепмена — Жуге больше, чем в пересжатом режиме, а также сильнее уменьшаются давление и плотность. Однако, если рассматривать реальные величины, то в режиме Чепмена — Жуге температура в равновесном состоянии меньше, чем в пересжатом режиме, 2828 К против 3047 К.

Была получена зависимость скорости ДВ от содержания метана в метановоздушной и метанокислородной смесях (рис. 2). На рис. 2,а представлены результаты наших расчетов и данные из работы [26] для зависимости скорости детонации от содержания метана в метанокислородной смеси. Как и в [17, 26], наши расчетные значения скорости детонации максимальны в области избытка горючего, а не при стехиометрии. Видно, что в области недостатка метана (при содержании, меньшем, чем сте-

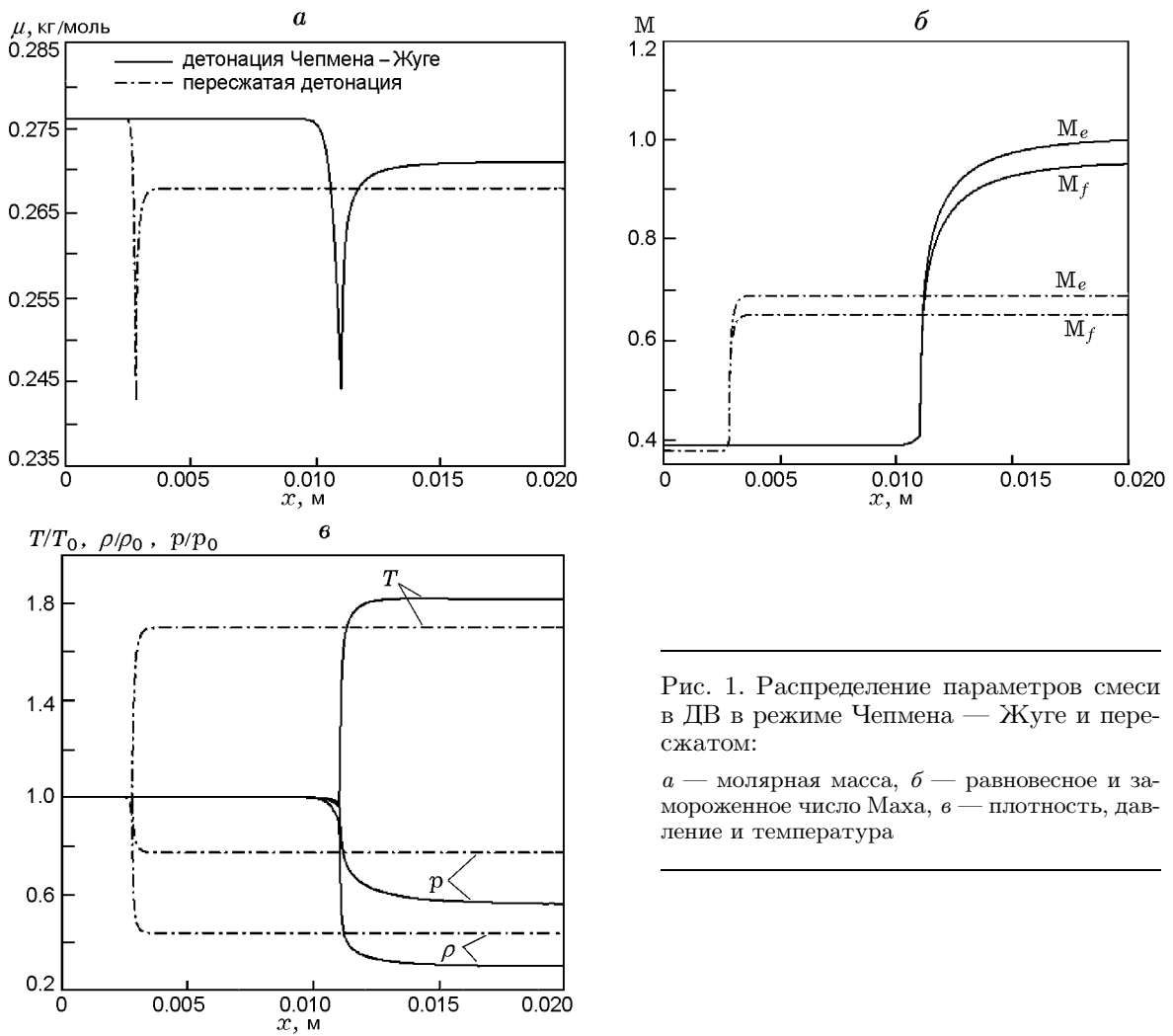


Рис. 1. Распределение параметров смеси в ДВ в режиме Чепмена — Жуге и пересжатом:

a — молярная масса, *б* — равновесное и замороженное число Маха, *в* — плотность, давление и температура

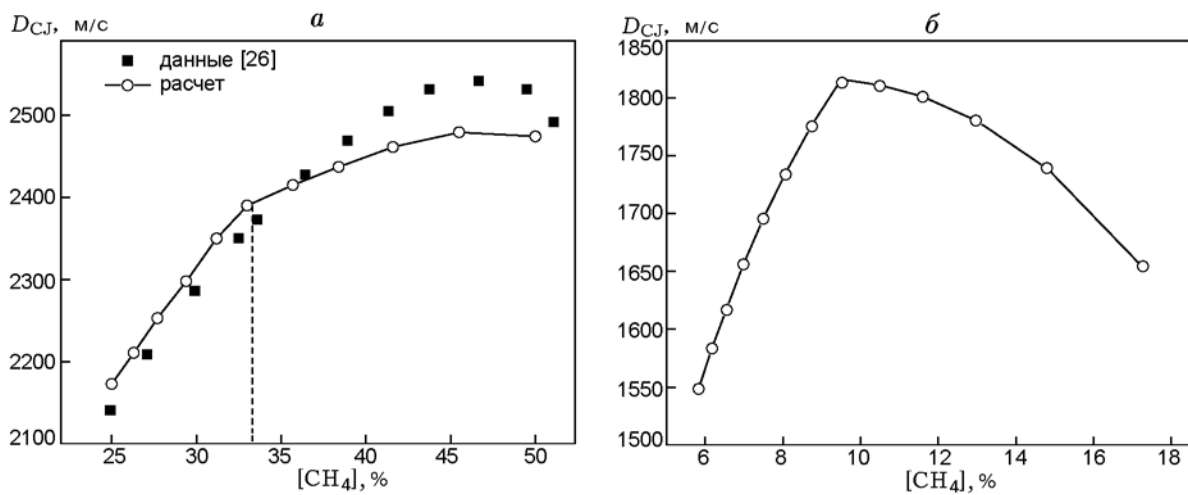


Рис. 2. Зависимость скорости ДВ от состава метаноокислородной (*a*) и метановоздушной (*б*) смеси

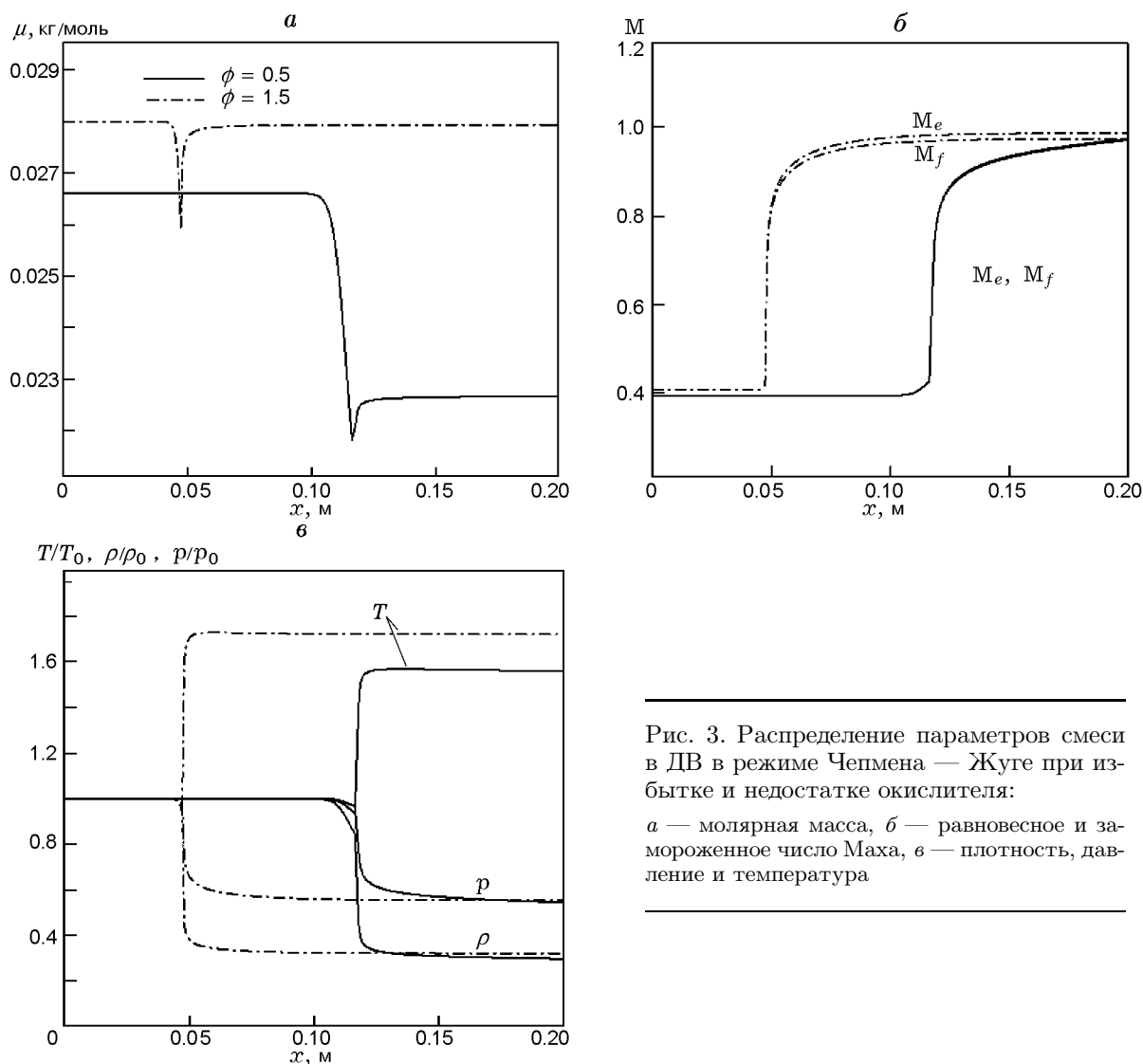


Рис. 3. Распределение параметров смеси в ДВ в режиме Чепмена — Жуге при избытке и недостатке окислителя:

a — молярная масса, *б* — равновесное и замороженное число Маха, *в* — плотность, давление и температура

хиометрия, которая соответствует содержанию метана 33.3 %) наши расчетные данные лежат выше приведенных в [26], однако при избытке метана они находятся ниже. Различие наших расчетов и данных [26] отчасти связано с тем, что расчет для всех начальных составов газа проводился с использованием констант E , K_+ и A , вычисленных для стехиометрии. Расчет с этими константами, определенными для каждого начального состава газа, дает лучшее соответствие с данными [26] по скорости волны. На рис. 2, б показано, что максимальная расчетная скорость детонации в стехиометрической метановоздушной смеси — 1816 м/с (количество метана 9.5 %). При увеличении количе-

ства метана в смеси выше стехиометрии скорость детонации уменьшается, так же как и при уменьшении доли метана в смеси ниже стехиометрии. Однако при уменьшении доли метана относительно стехиометрии скорость детонации падает быстрее. Это качественно соответствует работе [26] для случая детонации в метанокислородной смеси.

Была рассчитана также структура ДВ в обедненной (коэффициент избытка окислителя $\phi = 0.5$, концентрация метана 17.36 %) и обогащенной ($\phi = 1.5$, концентрация метана 6.54 %) окислителем смесях метана и воздуха в режиме Чепмена — Жуге (рис. 3). Скорость детонационной волны в этих смесях равна $D = 1652$

и 1617 м/с соответственно. Расчет считался оконченным при достижении равновесным числом Маха значения 0.99 (рис. 3,б). Видно, что начальная молярная масса обогащенной окислителем смеси больше, чем в стехиометрической, а в случае обедненной смеси, наоборот, меньше (ср. рис. 1,а и рис. 3,а). Вызвано это тем, что в обогащенной смеси больше тяжелых молекул, в частности N_2 , чем при стехиометрии, а в обедненной, наоборот, меньше. Если сравнивать термодинамические параметры, то видно, что все они, кроме давления, в обедненной окислителем смеси ниже, чем в обогащенной (рис. 3,в). Давление смеси одинаковое и составило $p = 25.2$ атм за фронтом ДВ и $p = 13.8$ атм в точке Чепмена — Жуге. Температура за фронтом ДВ равна $T = 1270$ К для обедненной смеси и $T = 1362$ К для обогащенной, в точке Чепмена — Жуге $T = 1983$ и 2342 К соответственно. Кроме того, оказалось, что длина зоны индукции в обогащенной смеси меньше, чем в обедненной.

В заключение следует отметить, что изложенные соображения, лежащие в основе предлагаемой модели детонационного горения метана, носят качественный характер. Модель верифицирована путем расчета зависимости параметров волны Чепмена — Жуге от состава смеси. Более полная верификация предлагаемой модели может быть проведена только после численного расчета многомерной структуры детонационной волны (с использованием этой модели) и сравнения полученных размеров и геометрических форм детонационных ячеек с экспериментом.

ВЫВОДЫ

1. Предложена физико-математическая модель детонационного сгорания метана в проходящих ударных волнах, основанная на новой двухстадийной приведенной кинетике воспламенения и горения метана в воздухе и кислороде.

2. На основе этой модели получены структуры детонационной волны в стехиометрической, обедненной и обогащенной окислителем смеси метан — воздух в режиме Чепмена — Жуге и пересжатом.

3. Определены зависимости скорости детонации от концентрации метана в смесях метан — кислород и метан — воздух. Сопоставление полученных результатов и данных [17, 26] показало их удовлетворительное соответствие.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Когарко С. М.** Детонация метановоздушных смесей и пределы детонации углеводородовоздушных смесей в трубе большого диаметра // Журн. техн. физики. — 1958. — Т. 28, вып. 9. — С. 2072–2083.
2. **Wolanski P., Kauffman C. W., Sichel M., Nicholls J. A.** Detonation of methane-air mixtures // Proc. 18th Symp. on Combustion. — Pittsburgh, PA: Combustion Inst., 1981. — P. 1651–1660.
3. **Matsui H.** Detonation propagation limits in homogeneous and heterogeneous systems // J. de Physique. IV. — 2002. — V. 12. — P. 7-11–7-17.
4. **Васильев А. А.** Околокритические режимы газовой детонации: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Ин-т гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН. — Новосибирск, 1995.
5. **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.
6. **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.
7. **Strehlow R. A., Engel C. D.** Transverse waves in detonation: II. Structure and spacing in H_2-O_2 , $C_2H_2-O_2$, $C_2H_4-O_2$ and CH_4-O_2 systems // AIAA J. — 1969. — V. 7, N 3. — P. 492–496.
8. **Knystautas R., Guirao C., Lee J. H., Sulmistras A.** Measurement of cell size in hydrocarbon-air mixtures and predictions of critical tube diameter, critical initiation energy and detonation limits // Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonations / J. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim, R. I. Soloukhin (Eds). — N. Y. — 1983. — P. 23–37. — (Progr. in Astronaut. and Aeronaut.; V. 94).
9. **Matsui H., Lee J. H.** On the measure of the relative detonation hazards of gaseous fuel-oxygen and air mixtures // 17th Symp. (Intern.) on Combustion. — 1978. — P. 1269–1280.
10. **Зельдович Я. Б., Когарко С. М., Симонов Н. Н.** Экспериментальное исследование сферической газовой детонации // Журн. техн. физики. — 1956. — Т. 26, № 8. — С. 1744–1768.
11. **Gerstein M., Carlson E. R., Hill F. U.** Natural gas-air explosions at reduced pressure-detonation velocities and pressures // Ind. Eng. Chem. — 1954. — V. 46, N 12. — P. 2558–2562.
12. **Bartknecht W.** Explosion. — Berlin: Springer-Verlag, 1981.
13. **Lindstedt R. P., Michels H. J.** Deflagration to detonation transitions and strong deflagrations in alkane and alkene air mixtures // Combust. Flame. — 1989. — V. 76. — P. 169–181.

14. **Ohyagi S., Yoshihashi T., Harigaya Y.** Direct initiation of planar detonation waves in methane/oxygen/nitrogen mixtures // *Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonations* / J. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim, R. I. Soloukhin (Eds). — N. Y., 1983. — P. 3–22. — (Progr. in Astronaut. and Aeronaut.; V. 94).
15. **Nicholls J. A., Sichel M., Gabrijel Z., Oza R. D., Vandermolen R.** Detonability of unconfined natural gas-air clouds // *17th Symp. (Intern.) on Combustion*. — 1978. — P. 1223–1234.
16. **Когарко С. М., Адушкин В. В., Лямин А. Г.** Исследование сферической детонации газовых смесей // *Физика горения и взрыва*. — 1965. — Т. 1, № 2. — С. 22–34.
17. **Vasil'ev A. A., Valishev A. I., Vasil'ev V. A., Panfilova L. V., Topchian M. E.** Detonation hazards of methane mixtures // *Archiv. Combust.* — 2000. — V. 20, N 3-4. — P. 31–48.
18. **Вестбрук Ч., Уртъев П.** Применение химической кинетики для определения критических параметров газовой детонации // *Физика горения и взрыва*. — 1983. — Т. 19, № 6. — С. 65–76.
19. **Николаев Ю. А., Фомин П. А.** О расчете равновесных течений химически реагирующих газов // *Физика горения и взрыва*. — 1982. — Т. 18, № 1. — С. 66–72.
20. **Николаев Ю. А., Фомин П. А.** Приближенное уравнение кинетики в гетерогенных системах типа газ — конденсированная фаза // *Физика горения и взрыва*. — 1983. — Т. 19, № 6. — С. 49–58.
21. **Николаев Ю. А., Зак Д. В.** Согласование моделей химических реакций в газах со вторым началом термодинамики // *Физика горения и взрыва*. — 1988. — Т. 24, № 4. — С. 87–90.
22. **Солоухин Р. И.** Методы измерений и основные результаты в экспериментах на ударных трубах // 7-й Междунар. симпоз. по ударным трубам. — Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1969.
23. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ** / под ред. В. П. Глушко. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — Т. 2.
24. **Fomin P. A., Trotsyuk A. V., Vasil'ev A. A., Mitropetros K., Hieronymus H., Roekaerts D.** Model of chemical reaction kinetics for calculating detonation processes in gas and heterogeneous mixtures containing hydrogen peroxide // *Combust. Sci. Technol.* — 2006. — V. 178, N 5. — P. 895–919.
25. **Федоров А. В., Тропин Д. А., Бедарев И. А.** Математическое моделирование подавления детонации водородокислородной смеси инертными частицами // *Физика горения и взрыва*. — Т. 46, № 3. — 2010. — С. 103–115.
26. **Laffitte P., Bouchet R.** Suppression of explosion waves in gaseous mixtures by means of fine powders // *Proc. 7th Symp. (Intern.) on Combustion*. — 1959. — P. 504–508.

Поступила в редакцию 10/X 2012 г.