

7. D. Gutman, L. Schott. J. Chem. Phys., 1967, **46**, 4576.
8. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
9. А. Хейхорст, Т. Сагден.— В сб.: Низкотемпературная плазма. М., «Мир», 1967.
10. K. F. Harwell, R. G. Jahm. Phys. Fl., 1964, **7**, 214.
11. S. Matsuda, D. Gutman. J. Chem. Phys., 1970, **53**, 3324.
12. Лидерман, Вильсон. Ракетная техника и космонавтика, 1967, **5**, 1, 82.
13. В. С. Россихин, Н. А. Нестеренко. ЖФХ, 1957, **31**, 2663.
14. J. Peeters, C. Vinckier, A. van Tiggelen. Oxid. Comb. Rev., 1969, **4**, 93.
15. S. Matsuda, D. Gutman. J. Chem. Phys., 1971, **54**, 453.
16. А. И. Демин, И. С. Заслонко и др. Кинетика и катализ, 1973, **14**, 283.
17. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. Под ред. В. Н. Кондратьева. М., «Наука», 1974.
18. Г. С. Аравин, В. П. Шевелев. ПМТФ, 1962, **2**, 20.
19. W. John, R. Kaifer a. o. J. Atmos. Environ., 1973, **7**, 107; R. M. Moyserman, K. E. Shuler. Science, 1953, **118**, 3073, 612.
20. D. E. Jensen, P. J. Padley. Frans. Far. Soc., 1966, **62**, 2140.
21. E. M. Bulewicz, P. J. Padley. 9-th Symp. Comb., 1963.
22. G. B. Kistiakowsky, L. W. Richards. J. Chem. Phys., 1962, **36**, 1707.
23. F. E. Belles, M. R. Lauver. J. Chem. Phys., 1964, **40**, 415.
24. А. Гейдон. Спектроскопия пламен. М., ИЛ, 1959.
25. I. R. Hurle. J. Chem. Phys., 1964, **41**, 3911.
26. S. Tsuchiya, I. H. Suruki. Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, **44**, 901.
27. P. L. Lunze. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 1974, **14**, 1143.
28. E. E. Nikitin. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 1965, **5**, 435.
29. A. Bjerre, E. E. Nikitin. Chem. Phys. Let., 1967, **1**, 179.
30. E. R. Fisher, G. K. Smith. Chem. Phys. Let., 1972, **13**, 448.

ПРЕДЕЛЫ ДЕТОНАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ В ТРУБАХ

А. А. Борисов, С. А. Лобань

Проблема определения условий возникновения и распространения детонации в углеводородно-воздушных смесях имеет большое значение в связи с необходимостью решения задач обеспечения взрывобезопасности при получении и транспортировке газообразных и сжиженных углеводородов.

Анализ литературных источников показывает, что в отличие от пределов распространения пламени, которые были определены для широкого набора газов и паров в воздухе, пределы детонации установлены для сравнительно ограниченного числа газов [1—3].

Имеющиеся данные по пределам детонации воздушных смесей для одних и тех же углеводородов существенно отличаются между собой вследствие неодинаковых условий эксперимента [4—8]. Использование в лабораторных исследованиях детонационных труб преимущественно малых диаметров или недостаточной длины при сравнительно больших диаметрах, установок для изучения сферической детонации в замкнутых объемах, а также использование во многих случаях небольших иницирующих зарядов при исследованиях детонации в открытых объемах не позволяет получить информацию о пределах, достоверную для применения в любых, встречающихся на практике, условиях. Это касается, в особенности, достаточно мягких условий иницирования, т. е. иницирования волнами с амплитудой, сравнимой с амплитудами взрывных волн в газовых смесях [9]. В то же время этот случай наиболее интересен с практической точки зрения, поскольку в реальных условиях аварийных взрывов детонационная волна чаще всего возникает при мно-

гократном отражении от различных препятствий ударных волн, генерируемых ускоряющимся турбулентным фронтом пламени.

Данное исследование проведено с целью определения пределов детонации и зависимости скорости детонационной волны от состава топливоздушных смесей, при инициировании газовым взрывом, для ряда углеводородов, представляющих практический интерес.

Опыты проводились при нормальных начальных условиях в детонационной трубе из нержавеющей стали, внутренним диаметром 70 мм и длиной 240 калибров. Скорость детонационной волны и стационарность режима распространения детонации контролировались на трех или пяти базах измерения, суммарной длиной до 9 м, с помощью кольцевых ионизационных датчиков. Погрешность измерения скорости составляла 0,3%. Контроль наличия детонации осуществлялся посредством торцевых следовых отпечатков. Иницирование детонации проводилось подрывом стехиометрической смеси пропан — кислород (3—8% объемных от общего количества смеси), которая вводилась в трубу у торца непосредственно перед опытом. Особое внимание уделялось выбору таких условий инициирования исследуемой смеси, при которых сохранялся стационарный по скорости режим распространения детонационных волн по всем базам измерения. Детонационной волной считалась только такая волна, которая распространялась с постоянной скоростью, с точностью до 2%, по всем базам измерения, и при этом не наблюдалось тенденции к непрерывному росту или спаду скорости волны. В качестве концентрационного предела детонации принимался такой состав смеси, при котором еще наблюдалась детонация. Отсутствие детонации определялось по резкому уменьшению скорости распространения фронта ионизации как по абсолютному значению (по сравнению с детонационными волнами), так и с удалением от места инициирования, а также по характеру отпечатка на торце. Для возможно более точного определения предела детонации вблизи предельной концентрации горючего, опыты проводились при различных количествах инициирующей смеси. Используемые для исследования углеводороды подвергались хроматографическому анализу на содержание примесей, количество которых обычно не превышало 0,01—0,5%. Содержание водяных паров в смесях после заполнения трубы не превышало 0,01%.

Результаты исследования отражены на рис. 1—4 и в таблице. На рис. 3 приведены зависимости скорости детонации смесей от α_f ,

$$\text{где } \alpha_f = \frac{\text{концентрация горючего в стехиометрической смеси}}{\text{концентрация горючего в данной смеси}}.$$

В таблице представлены данные: а) по концентрационным пределам детонации, в скобках приведены для сравнения пределы распространения пламени λ , б) по отношениям концентрации горючего в стехиометрической смеси к концентрации горючего в предельной смеси (α_{f1} — нижний предел, α_{f2} — верхний предел), в) по значениям скорости дето-

Горючее	Концентрационный предел детонации, %		α_{f1}	α_{f2}	D_1	D_2	$D_{\max}$	$\alpha_{D_{\max}}$
	нижний	верхний						
Этан	2,87 (3,0)	12,2 (12,5)	1,95	0,46	1390	1554	1820	0,82
Пропан	2,57 (2,20)	7,37 (9,50)	1,56	0,55	1572	1710	1815	0,81
Бутан	1,98 (1,90)	6,18 (8,50)	1,59	0,51	1567	1650	1820	0,81
Этилен	3,32 (3,10)	14,7 (32,0)	1,97	0,44	1477	1748	1880	0,75
Провилен	3,55 (2,25)	10,4 (10,8)	1,24	0,42	1674	1615	1835	0,73

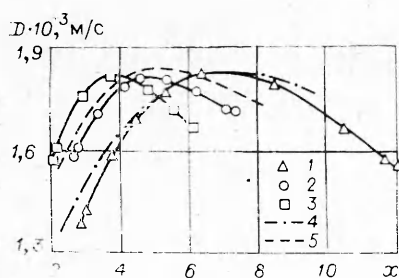


Рис. 1. Зависимость скорости детонации от состава смеси для углеводородно-воздушных смесей (x — количество горючего в смеси в объемных процентах).
1 — этан; 2 — пропан; 3 — бутан; 4, 5 — данные расчета.

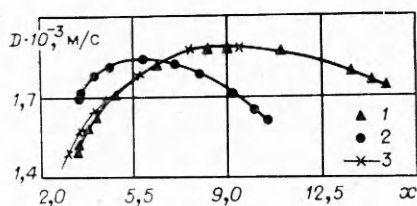


Рис. 2. Зависимости скорости детонации от состава смеси для углеводородно-воздушных смесей.
1 — этилен; 2 — пропилен; 3 — данные расчета.

нации на пределах D_1 и D_2 , г) по максимальным скоростям детонации для данного горючего ($D_{\max}$), д) по значениям α_f , соответствующим максимальным скоростям детонации ($\alpha_{D_{\max}}$).

Для смесей этана, пропана и бутана с воздухом, максимальные скорости детонации близки между собой и составляют 1815—1820 м/с. Максимумы скоростей смещены в область смесей, богатых горючим, и наблюдаются при $\alpha_f = 0,81—0,82$. Для смеси этилена и пропилена с воздухом $D_{\max}$ составляют 1880 и 1835 м/с соответственно. Максимумы скоростей еще больше смещены в область богатых смесей ($\alpha_f = 0,75—0,73$).

Нижний концентрационный предел детонации для смесей всех рассмотренных углеводородов лежит в области концентрации 2—3% по объему, верхний концентрационный предел находится в интервале 6—15% и имеет большее значение для непредельных углеводородов. Пределы детонации, как правило, уже пределов распространения пламени. Имеются исключения. Так, установлено, что у этано-воздушной смеси бедный предел детонации несколько шире бедного предела воспламенения, приведенного в [3]. Нет оснований считать, что в смесях, в которых пламя не может распространяться, детонация в принципе невозможна. Разный характер инициирования реакции (диффузия радикалов, теплопроводность в пламени и адиабатический разогрев в волне в случае детонации), разные критические условия теплоотвода и устойчивости процесса могут привести к обратному по сравнению с обычными представлениями соотношению. Сравнительно широкие пределы детонации этана и наличие малых скоростей волны на пределах, по-видимому,

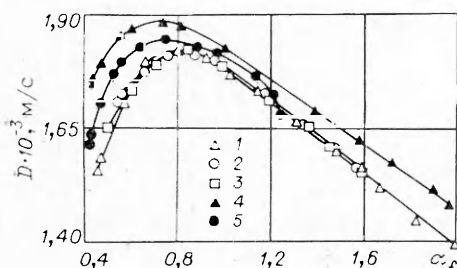


Рис. 3. Зависимости скорости детонации от α_f для смесей углеводородов с воздухом.
1 — этан; 2 — пропан; 3 — бутан; 4 — этилен; 5 — пропилен.

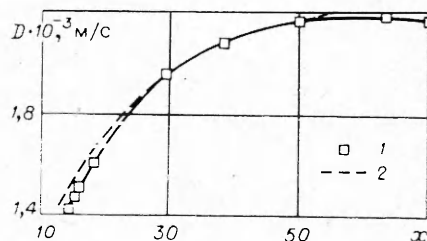


Рис. 4. Зависимость скорости детонации от состава для смеси водорода с воздухом.
1 — водород; 2 — данные расчета.

связаны с существенно меньшими, чем для других алканов, значениями задержек воспламенения, измеренными в ударных волнах [10].

На рис. 4 показана зависимость скорости детонации от состава и пределы детонации для смесей водорода с воздухом. Полученные результаты дополняют данные работ [5—7]. Несколько большее значение верхнего предела детонации в сравнении с результатами, полученными С. М. Когарко [11], объясняется тем, что настоящее исследование проводилось при меньшем содержании водяного пара в исследуемой смеси. Как отмечается в [7], увеличение количества паров воды с 0,005 до 0,05% по объему сказывается на характере распространения детонации в водородно-воздушной смеси.

Пределы детонации определяются соотношением между кинетикой самовоспламенения смеси за ударной волной и кинетикой потерь энергии из зоны реакции (конвективных, кондуктивных и волновых). Это положение, сформулированное в [1], общепринято, и любая теоретическая модель детонационных волн на пределе сводится к нахождению этих критических соотношений. Однако детонационные волны вблизи пределов нельзя рассматривать, как это предполагалось в большинстве моделей (в том числе и в [1]), одномерными, и понятие о единой поверхности Чепмена—Жуге и зоне реакции к ним неприменимо. При разработке модели предельной волны должны учитываться потери энергии не только в стенку трубы, но и в область течения за зоной реакции, а также вопросы неустойчивости трехмерного газодинамического комплекса ударные волны—зона экзотермической реакции. Окончательно не определено, какие потери энергии ответственны за предельные явления, какая из конфигураций комплексов предельна и что происходит при переходе от смеси, в которой может распространяться стационарная волна, к смеси, где детонация невозможна. Оценки показывают, что при распространении детонации в трубах малого диаметра потери из-за отвода тепла из зоны реакции в стенку трубы должны быть определяющими. Это согласуется с фактом расширения пределов детонации при увеличении диаметра трубы. Отсутствие влияния материала стенок в определенных условиях на пределы, сужение пределов при инициировании короткими по длительности волнами свидетельствуют о других возможных механизмах потери энергии. Интересно найти экспериментально максимально возможное расширение пределов детонации в трубах.

Сравнение экспериментальных данных по скоростям детонации смесей этана, пропана, этилена и водорода с воздухом проводилось с результатами расчета параметров детонации Чепмена—Жуге. Для углеводородных и водородно-воздушной смесей экспериментальные кривые зависимостей скорости детонации от состава аналогичны расчетным; в области стехиометрии кривые практически совпадают, а вблизи пределов разность скоростей составляет 1,5—2,0% на нижнем пределе для углеводородов и водорода, а на верхнем пределе 2—3% для углеводородов и 5—6% для водорода. Опыты проводились в длинной трубе, т. е. спад давления и температуры за волной происходил очень медленно, детонация выходила на стационарный режим. Потери энергии в волне на пределе не превышали 12% величины, которая следует из теории детонации, учитывающей кинетику реакции [1]. Большие величины потерь для водородных смесей также качественно согласуются с выводами [1], поскольку эффективная энергия активации задержек воспламенения для водорода меньше, чем для углеводородов. Меньше также и величина E/RT (E — эффективная энергия активации, T — температура за ударным фронтом). Следовательно, система ударный фронт — фронт воспламенения будет устойчива при больших потерях энергии и спадах температуры в зоне реакции.

Отметим отличие этих результатов от данных по нестационарным и стационарным волнам в достаточно коротких трубах [3]. При интен-

сивной волне разрежения возможна разница между расчетной скоростью детонации и полученной в эксперименте, превышающая 10%. В эксперименте наблюдается резкий, в два и более раза, спад скорости распространения фронта ионизации при переходе к запредельным составам. Такой ход экспериментальных кривых, описывающих зависимость скорости детонационной волны от состава смеси, позволяет заключить, что выбранная геометрия эксперимента в большой мере соответствует условиям малых теплотерь, а установленные в данном исследовании значения концентрационных пределов детонации близки к пределам для труб очень большого диаметра или для сферической детонации, инициированной большими зарядами ВВ.

Распространение детонационных волн на пределе в широких трубах характеризуется отсутствием устойчивой спиновой конфигурации. На пределе наблюдались одноголовые, двух- и четырехголовые волны.

Авторы благодарны Л. Н. Стесику, В. М. Васильеву и Ю. М. Петрову за предоставленные результаты расчетов параметров детонационных волн.

*Институт химической физики
АН СССР, Москва*

*Поступила в редакцию
4/V 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанеев. Теория детонации. М., ГИТТЛ, 1955.
2. К. И. Шелкин, Я. К. Трошин. Газодинамика горения. М., 1963.
3. В. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968.
4. Science of Petroleum. V. IV, London, 1938.
5. W. Pusch, H. G. G. Wagner. Berichte der Bunsengesellschaft, 1965, 69, 6, 503.
6. K. Guhlmann, W. Pusch, H. G. G. Wagner. Berichte der Bunsengesellschaft, 1966, 70, 2, 143.
7. W. E. Gordon, A. J. Mooradian, S. A. Harper. VII-th Symposium (International) on Combustion, London, 1959.
8. W. B. Benedick, I. D. Kennedy, B. Morosin. Combustion and Flame, 1970, 15, 85.
9. I. Hasiguti. Industrial Science and Technol., 1970, 11, 2, 26.
10. A. Burcat, K. Scheller, A. Lifshitz. Combustion and Flame, 1971, 16, 29.
11. С. М. Когарко. Докт. дис. ИХФ АН СССР, 1952.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПРОДУКТОВ ДЕТОНАЦИИ СО СТЕНКАМИ ВЗРЫВНОЙ ПОЛОСТИ В ГРУНТАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

В. М. Кузнецов, А. Ф. Шацкевич

При исследовании камуфлетного взрыва в грунте обычно полагают, что расширение газов — продуктов детонационного разложения ВВ — происходит адиабатически, т. е. без теплообмена с окружающей средой. Такое предположение основывается на сравнении относительно медленного процесса диффузионного теплообмена на «видимой» поверхности взрывной полости с быстрым расширением ее в начальной стадии движения, когда тепловые потери могли бы быть наиболее существенными. При этом, однако, упускается из виду, что при давлении в десятки и сотни килобар возможно значительное увеличение площади поверхности контакта газов с твердым телом за счет проникновения продуктов детонации в поры и трещины среды (как естественные, так и образованные в результате разрушения границы полости). Это может привести не