

## ОБОБЩЕННАЯ КИНЕТИКА ДЕТОНАЦИОННОГО СГОРАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Павел Аркадьевич Фомин*

Сибирский государственный университет геосистем и технологий, 630108, Россия, г. Новосибирск, ул. Плахотного, 10, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры специальных устройств, инноватики и метрологии; Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 15, тел. (383)361-07-31, e-mail: kaf.suit@ssga.ru

Представлена двустадийная обобщенная модель химической кинетики детонационного сгорания углеводородов на примере пропилена. Первая стадия – период индукции, вторая – зона основного тепловыделения. Величина периода индукции полагается известной. Химические процессы во время периода индукции заменялись брутто-реакцией разложения пропилена. Модель физически обоснована, соответствует принципу Ле Шателье и второму началу термодинамики. Она проста (содержит лишь одно обыкновенное дифференциальное уравнение) и, соответственно, применима для численных неоднородных расчетов параметров и многофронтной структуры детонационной волны.

**Ключевые слова:** газ, детонационное горение, химическая кинетика, обобщенная модель.

## GENERALIZED MODEL OF CHEMICAL KINETIC OF DETONATION COMBUSTION OF GASEOUS HYDROCARBONS

*Pavel A. Fomin*

Siberian State University of Geosystems and Technologies, 10 Plakhotnogo St., Novosibirsk, 630108, Russia, Ph. D., Associate Professor, Department of Special Devices and Technologies; Lavrentiev Institute of Hydrodynamics SB RAS, 15, Prospect Akademik Lavrentiev St., Novosibirsk, 630090, Russia, phone: (383)361-07-31, e-mail: kaf.suit@ssga.ru

A two-step generalized model of chemical kinetics of detonation combustion of propylene is presented. The model is consistent with the second law of thermodynamics and Le Chatelier's principle. Constants of the models have a clear physical meaning. Owing to the simplicity (it includes only one ordinary differential equation) and high accuracy, the model can be used in multi-dimensional numerical calculations of detonation wave parameters and multi-front cellular structure.

**Key words:** gas, detonation combustion, chemical kinetic, generalized model.

Размер ячейки газовой детонации является важнейшим параметром, определяющим детонационные характеристики газовой смеси: геометрические и концентрационные пределы распространения детонационной волны и энергию его прямого инициирования [1]. Измерение размера детонационной ячейки не всегда возможно, особенно в случае больших (дороговизна и сложность эксперимента) и малых (низкая точность используемых методик) размеров ячеек. Поэтому численный расчет ячеистой структуры детонационной волны является

исключительно важной составной частью решения проблем взрывобезопасности газовых смесей.

Для численного расчета параметров и ячеистой структуры газовой детонации необходимо решить систему уравнений газовой динамики и химической кинетики. Детальные кинетические схемы химических превращений в углеводородо-кислородной смеси насчитывают сотни элементарных стадий. Поэтому их использование для расчетов неоднородной ячеистой структуры детонационной волны, как правило, невозможно, поскольку требует решения громоздкой жесткой системы обыкновенных дифференциальных уравнений и, соответственно, непреодолимых в настоящее время затрат машинного времени. Поэтому большое распространение в численном моделировании газовой детонации получили обобщенные кинетические модели, которые позволяют без решения детальной системы кинетических уравнений и нахождения точного химического состава газовой смеси, рассчитывать входящие в уравнения газовой динамики молярную массу и внутреннюю энергию газа.

Существующая практика обобщенного моделирования химических превращений в волне газовой детонации обладает рядом принципиальных недостатков. Рассматриваемые кинетические модели, как правило, не обладают высокой точностью, не соответствуют принципу Ле Шателье и второму началу термодинамики.

В нашей работе [2] предложена и апробирована обобщенная двустадийная модель кинетики детонационного сгорания метановых смесей. Она физически обоснована, соответствует принципу Ле Шателье и второму началу термодинамики. Модель проста (содержит лишь одно обыкновенное дифференциальное уравнение) и, соответственно, применима для численных неоднородных расчетов параметров и многофронтной структуры детонационной волны. Использование данной модели позволило с высокой точностью рассчитать параметры и размер ячеистой структуры детонационной волны.

В настоящей работе предлагается обобщенная модель кинетики детонационного сгорания газообразного пропилена. Она будет основываться на обобщенной кинетической модели для метановых смесей [2]. Выбор пропилена в качестве объекта моделирования связан с его широким использованием в химической промышленности и, соответственно, большой вероятностью его утечки, смешении с воздухом и образованием облака пропилено-воздушной газовой смеси с последующей детонацией или взрывом. В качестве примера можно привести катастрофу, которая имела место в г. Гаосюн, Тайвань в 2014 году [3]. Тогда произошла утечка жидкого пропилена из заглубленного продуктопровода, проходящего через центр многомиллионного города. Произошло смешение испарившегося углеводорода с воздухом и распространение образовавшегося облака взрывчатой смеси по подземной дренажной системе сложной геометрии. Последовавший за этим взрыв унес жизни десятков людей и привел к масштабным разрушениям жилых и общественных зданий.

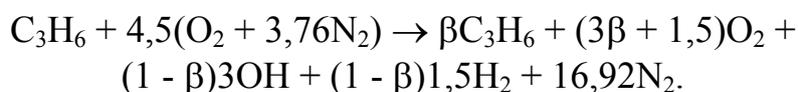
Рассматривается стехиометрическая смесь пропилена с воздухом:  $C_3H_6 + 4,5(O_2 + 3,76N_2)$ . Предлагаемая модель является двустадийной. Первая

стадия – период индукции, вторая – зона основного тепловыделения. Длительность периода индукции полагается известной.

Реальные многостадийные процессы, проходящие во время периода индукции, заменяются брутто-реакцией, которая удовлетворяет следующим условиям. (i) Рост температуры (и, соответственно, суммарное тепловыделение химических реакций) к моменту окончания периода индукции много меньше максимально возможного теплового эффекта, соответствующего полной рекомбинации продуктов реакции с образованием молекул  $CO_2$  и  $H_2O$ . Выполнение этого условия гарантирует, что тепловой эффект брутто-реакции будет существенно меньше и теплового эффекта в плоскости Чепмена-Жуге детонационной волны. (ii) Во время периода индукции происходят химические реакции, связанные с появлением и ростом количества активных центров и развалом молекул углеводородного горючего. К моменту окончания периода индукции все молекулы углеводорода разлагаются. Исходя из условий (i), (ii) полагается, что каждая молекула пропилена в смеси во время периода индукции рано или поздно испытывает следующее химическое превращение:



Если  $\beta$  – доля молекул пропилена, еще не разложившихся к какому-то моменту времени  $t$  внутри зоны индукции, то химический состав газовой смеси при этом имеет вид:



Если известна зависимость  $\beta$  от времени, то последнее выражение позволяет рассчитать точный химический состав смеси во время периода индукции и, соответственно, рассчитать входящие в уравнения газовой динамики молярную массу и внутреннюю энергию смеси.

В соответствии с общепринятой практикой обобщенного моделирования кинетики детонационного сгорания газовых смесей, рассчитаем параметр индукции при переменных давлении и температуре по формуле:

$$Y = \int_0^{t_i} \frac{dt}{\tau_i}, \quad (1)$$

где  $\tau_i$  – период индукции при постоянных параметрах (Аррениусовская формула для расчета  $\tau_i$  полагается известной). В начале периода индукции  $Y = 0$ , а в его конце ( $t = t_i$ )  $Y = 1$ .

Отметим, что величина  $\beta$  влияет только на параметры волны внутри зоны индукции. Скорость волны и параметры потока в плоскости Чепмена-Жуге, а также протяженность зоны основного тепловыделения и профили потока внутри нее от величины  $\beta$  не зависят. Таким образом, неточность в вычислении  $\beta$  лишь

количественно повлияет на профиль параметров волны внутри индукционной зоны. Как правило, скорость химического превращения растет по мере истечения периода индукции. Поэтому можно использовать следующую формулу для вычисления  $\beta$ , которая удовлетворяет приведенным выше условиям:

$$\beta = 1 - Y. \quad (2)$$

Это соотношение позволяет рассчитать величину  $\beta$  в любой момент времени.

После окончания периода индукции (в зоне основного тепловыделения детонационной волны) детальный химический состав смеси не вычисляется, а молярная масса газа рассчитывается с помощью одного обыкновенного дифференциального уравнения:

$$\frac{d\mu}{dt} = 4K_+ \frac{\rho^2}{\mu} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}}\right)^2 - AT^{3/4} (1 - \exp(-\theta/T))^{3/2} \rho \left(\frac{\mu}{\mu_{\min}} - 1\right) \exp(-E/RT). \quad (3)$$

Полная внутренняя энергия смеси вычисляется по формуле:

$$U(T, \mu) = U_{therm}(T, \mu) + U_{chem}(\mu), \quad (4)$$

$$U_{therm}(T, \mu) = \left[ \frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1\right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1\right) \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} \right] \frac{RT}{\mu}, \quad (5)$$

$$U_{chem}(\mu) = E \left( \frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{\min}} \right), \quad (6)$$

где  $\rho$ ,  $T$  и  $\mu$  плотность, температура и средняя молярная масса смеси;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$\mu_a$ ,  $\mu_{\min}$ ,  $\mu_{\max}$  – молярные массы смеси в атомарном, предельно диссоциированном и предельно рекомбинированном состояниях;

$A$  и  $K_+$  – константы скоростей диссоциации и рекомбинации обобщенных продуктов реакции;

$\theta$  – эффективная температура возбуждения колебательных степеней свободы молекул;

$E$  – средняя энергия диссоциации продуктов реакции;

$U$ ,  $U_{therm}$  и  $U_{chem}$  – полная удельная внутренняя энергия смеси, ее термодинамическая и химическая части.

Предлагаемая модель кинетики описывает и состояние химического равновесия, в котором  $d\mu/dt = 0$ . В этом случае молярная масса газа, показатель адиабаты, внутренняя энергия смеси и тепловой эффект химической реакции, как функции давления и температуры рассчитываются по явным алгебраическим формулам. Константы предложенной модели кинетики имеют четкий физический смысл.

Предложенная модель проста (она включает в себя явные алгебраические формулы и одно дифференциальное уравнение для описания зоны основного тепловыделения). Модель позволяет существенно сократить объем численных расчетов и упростить анализ полученных результатов по сравнению с моделями детальной химической кинетики, включающими в себя громоздкие системы жестких обыкновенных дифференциальных уравнений. В то же время предложенная модель обладает высокой точностью. Параметры волны Чепмена-Жуге (скорость, давление и температура), рассчитанные по предложенной модели, лишь на несколько процентов отличаются от соответствующих значений, рассчитанных с учетом детальной системы химического равновесия. Модель согласована со вторым началом термодинамики и удовлетворяет принципу Ле-Шателье, позволяя описывать сдвиг химического равновесия.

### *Благодарности*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код Проекта 18-58-53031 ГФЕН\_а).

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ю.А. Николаев, А.А. Васильев, В.Ю. Ульяницкий. Газовая детонация и ее применение в технике и технологиях (обзор). Физика горения и взрыва, 2003, т. 39, № 4, с. 22-54.
2. P.A. Fomin, A.V. Trotsyuk, A.A. Vasil'ev. Approximate model of chemical reaction kinetics for detonation processes in mixture of CH<sub>4</sub> with air. Combustion Science and Technology, 2014, Vol. 186, № 10-11, P. 1716-1735.
3. Hui-Ning Yang, Jen-How Chen, Home-Jo Chiu, Ting-Jia Kao, Hsiao-Yun Tsai, Jenq-Renn Chen. Confined vapor explosion in Kaohsiung City – A detailed analysis of the tragedy in the harbor city. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2016, V. 41, № 5, P. 107-120.

© П. А. Фомин, 2019