

Научная статья

УДК 534.222.2:544.34

DOI 10.25205/2541-9447-2021-16-2-59-70

Температура плавления углеродных частиц за фронтом газовой детонации

Евгений Степанович Прохоров

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева
Сибирского отделения Российской академии наук
Новосибирск, Россия
prokh@hydro.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1572-2420>

Аннотация

Сформулирована математическая модель газовой детонации переобогащенных смесей углеводородов с кислородом, позволяющая численно исследовать равновесные течения продуктов детонации при наличии конденсации свободного углерода. Для описания термодинамических свойств углеродного конденсата использованы справочные данные для графита. Проведено сопоставление расчетов с известными результатами экспериментальных исследований, в которых при детонации ацетиленокислородной смеси в закрытой с одного конца трубе удается получать наноразмерные частицы из углеродного материала с особыми свойствами. Сделано предположение, что температура плавления такого материала ниже, чем у графита, и составляет около 3100 К. Только при такой корректировке температуры плавления получено наилучшее согласование (с точностью около 3 %) между расчетной и экспериментальной зависимостью скорости детонационного фронта от молярной доли ацетилена в смеси.

Ключевые слова

газовая детонация, химическое равновесие, конденсация углерода

Для цитирования

Прохоров Е. С. Температура плавления углеродных частиц за фронтом газовой детонации // Сибирский физический журнал. 2021. Т. 16, № 2. С. 59–70. DOI 10.25205/2541-9447-2021-16-2-59-70

Melting Point of Carbon Particles behind the Gas Detonation Front

Evgeniy S. Prokhorov

Lavrentiev Institute of Hydrodynamics
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Novosibirsk, Russian Federation
prokh@hydro.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1572-2420>

Abstract

A mathematical model of gas detonation of fuel-enriched mixtures of hydrocarbons with oxygen has been formulated, which makes it possible to numerically study the equilibrium flows of detonation products in the presence of free carbon condensation. Reference data for graphite were used to describe the thermodynamic properties of carbon condensate. The calculations are compared with the known results of experimental studies in which, when detonating an acetylene-oxygen mixture in a pipe closed at one end, it is possible to obtain nanoscale particles from a carbon material with special properties. It is assumed that the melting point of such a material is lower than that of graphite and is about 3100 K. Only with such an adjustment of the melting temperature, the best agreement (with an accuracy

© Прохоров Е. С., 2021

of about 3 %) was obtained between the calculated and experimental dependence of the detonation front velocity on the molar fraction of acetylene in the mixture.

Keywords

gas detonation, chemical equilibrium, carbon condensation

For citation

Prokhorov E. S. Melting Point of Carbon Particles behind the Gas Detonation Front. *Siberian Journal of Physics*, 2021, vol. 16, no. 2, pp. 59–70. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2021-16-2-59-70

Введение

В процессе сажеобразования при горении углеводородов возможно получение различных форм конденсата углерода (технический углерод, графит, фуллерены, графены, нанотрубки и др.), востребованных в различных отраслях промышленности. Достаточно полный обзор публикаций по данному направлению представлен в [1]. В последнее время значительное внимание стало уделяться детонационному (взрывному) сжиганию смесей на основе ацетилена или других газообразных топлив при дефиците окислителя (кислорода или воздуха), поскольку при таком способе сжигания углеводородов в продуктах детонации возможно формирование наноразмерного углеродного конденсата с особыми свойствами [2–4]. Новые возможности для его производства открывает импульсный газодетонационный аппарат (ИГДА), который был разработан на базе компьютеризованного комплекса CCDS200 для нанесения порошковых покрытий (детонационного напыления) [5; 6]. В ИГДА, работающем в автоматическом (циклическом) режиме, используется проточная подача газов в реакционную камеру (детонационную трубу) при атмосферном давлении, что обеспечивает высокую производительность и безопасность этого способа. Существенным преимуществом ИГДА является возможность формировать в детонационной трубе продольно стратифицированные заряды взрывчатой смеси заданного состава. Эффективность смешения компонентов и точность состава взрывчатой смеси подтверждены измерением параметров газовой детонации.

С помощью детонации переобогащенных ацетиленокислородных смесей в [5; 6] получен конденсат углерода с различной морфологией частиц, зависящей от соотношения компонентов в смеси. Для его идентификации и сопоставления с другими формами углеродных материалов в [7] предложено использовать название «детонационный нанодисперсный углеродный материал» (ДНУМ). При изучении физико-химических свойств ДНУМ полезна информация об условиях (давлении и температуре), при которых он формируется за фронтом детонационной волны. С этой целью в [2] предпринята попытка оценить параметры самоподдерживающейся детонации, когда молярная доля (концентрация) ацетилена в смеси больше, чем у кислорода, и в продуктах химической реакции возможно появление свободного углерода. Расчеты выполнены для двух предельных случаев: когда углерод находится в продуктах детонации 1) только в газообразном состоянии, 2) только в конденсированном состоянии. Для этого был использован вычислительный алгоритм [8], частично совпадающий с методами расчета равновесных течений газообразных продуктов сгорания углеводородных топлив [9]. Сопоставление расчетов с экспериментальными измерениями скорости фронта детонации в [5] показало, что численное решение в обоих случаях существенно отличается от опытных данных. Экспериментальные точки располагаются примерно посередине между расчетными кривыми на графике и расхождения в значениях скорости детонационного фронта достигают более 10 %. Это может означать, что в продуктах детонации одновременно присутствует газообразная и конденсированная фазы углерода, и нужны особые подходы к расчету химического равновесия в таких термодинамических системах.

Так, в [10] был сформулирован унифицированный подход к расчету равновесных состояний продуктов сгорания углеводородов при недостатке кислорода. Этот подход обладает простотой и универсальностью, так как пригоден для широкого диапазона углеводородных топлив. Его легко можно обобщить на случай, когда вместо кислорода используется воздух.

Он предоставляет возможность оценки массы конденсированного углерода при детонационном сжигании углеводородного топлива.

В настоящей работе такой унифицированный подход использован для моделирования детонационного сгорания газообразных углеводородов при дефиците кислорода, чтобы добиться лучшего согласования численного решения с экспериментальными данными. Прежде чем приступить к формулировке математической модели явления, сделаем ряд предварительных замечаний для ее обоснования.

Предварительные замечания

При моделировании фронт детонационной волны часто рассматривается как скачок уплотнения с мгновенным выделением тепла, на котором должны выполняться законы сохранения массы, импульса и энергии. Такое положение имеет место, когда толщина зоны основного энерговыделения за счет химических реакций (для газовой детонации порядка размера детонационной ячейки [11]) мала по сравнению с характерным линейным масштабом всего течения, например с диаметром трубы, в которой распространяется детонация. В этом случае трубу уже можно считать «широкой» [12], когда отличие газодинамических параметров на детонационном фронте от параметров идеальной (без потерь на трение и теплообмен) детонации пренебрежимо мало.

При исследованиях течений газа за детонационным фронтом значительная часть задач может быть решена в предположении о равновесности химического состава продуктов детонации [9]. Под равновесными течениями реагирующих газов имеют в виду такие течения, в которых скорость установления химического равновесия намного превышает скорость изменения внешних параметров, т. е. реакцию можно считать мгновенной. Правомерность такого подхода для детонационных волн, у которых продукты химической реакции являются только газообразными, подтверждается хорошим согласованием между результатами экспериментов и расчетами параметров на фронте идеальной детонации [13], часто называемой детонацией Чепмена – Жуге (Chapman – Jouget) [11].

Можно предположить, что при адекватном расчете равновесия в гетерогенных термодинамических системах такое описание будет пригодно и для моделирования распространения газовой детонации в переобогащенных углеводородным топливом смесях, когда среди продуктов химической реакции возможно появление углеродного конденсата. Здесь для этих целей планируется применить унифицированный подход к расчету химического равновесия [10], который сформулирован на анализе ранее установленных закономерностей.

Так, с одной стороны, согласно [14], при недостатке кислорода в продуктах сгорания его почти полностью «забирает на себя» углерод, образуя молекулы оксида углерода CO, которые при температурах до 5 000 К (характерных для процессов горения и детонации) практически не диссоциируют на атомы. Концентрациями других соединений с кислородом можно пренебречь. В продуктах сгорания допускается протекание лишь двух химических реакций: $H_2 \rightleftharpoons H+H$ (диссоциация водорода) и $C \rightleftharpoons C^*$ (конденсация углерода), где символом C^* обозначен конденсат углерода.

С другой стороны, в [15] показана высокая эффективность метода «больших молекул» для расчета равновесия в сложных гетерогенных системах. Этот метод позволяет определять компонентный состав таких систем по схеме, принятой для гомогенных рабочих тел. Так, в расчетах предполагается, что частицы конденсированного вещества являются «большими молекулами», состоящими из k обычных молекул (как правило $k = 1000$). Тогда реакцию образования частицы конденсированной фазы можно условно представить как $k C \rightleftharpoons C_k^*$.

Математическая модель

Пусть плоская детонационная волна со скоростью фронта D распространяется по неподвижной газовой взрывчатой смеси (скорость газа $u_0 = 0$) с начальными давлением p_0 , плотностью ρ_0 , температурой T_0 , молярной массой μ_0 и удельной (на единицу массы) энтальпией H_0 . Применение законов сохранения на скачке уплотнения (сильном разрыве) дает три уравнения, связывающих газодинамические параметры перед и за детонационным фронтом:

$$\rho_0 D = \rho(D-u), \quad p_0 + \rho_0 D^2 = p + \rho(D-u)^2, \quad H_0 + D^2/2 = H + (D-u)^2/2. \quad (1)$$

Здесь полагаем, что энтальпию продуктов детонации H можно представить в виде функции (в общем случае неявной) давления p и плотности ρ : $H = H(p, \rho)$. В силу необратимости химической реакции при детонации $H_0 \neq H(p_0, \rho_0)$.

Для самоподдерживающейся детонации Чепмена – Жуге также справедливо условие

$$D - u = c, \quad (2)$$

где c – равновесная скорость звука в среде, с учетом уравнения первого начала термодинамики $dU = d(H - p/\rho) = TdS - pd(1/\rho)$, определяется из соотношения

$$c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = H_p / (1/\rho - H_p), \quad H_p = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_\rho, \quad H_\rho = \left(\frac{\partial H}{\partial \rho} \right)_p. \quad (3)$$

Для замыкания системы уравнений (1)–(3) будем использовать унифицированный подход к расчету равновесных состояний закрытой термодинамической системы, состоящей из продуктов сгорания углеводородов при недостатке кислорода [10]. Так, атомарный состав системы будем характеризовать относительными концентрациями атомов кислорода z_O , углерода z_C , водорода z_H , азота z_N и любых других одноатомных инертных веществ $A - z_A$, которые связаны соотношением

$$z_O + z_C + z_H + z_N + z_A = 1. \quad (4)$$

Это соотношение получено с учетом того, что окислителем может служить не только чистый кислород, но и воздух (Air), например, со следующим химическим составом: Air = 0,21O₂ + 0,78N₂ + 0,01Ar.

Полагаем, что компоненты химической реакции, протекающей в такой системе при некоторых значениях давления p и температуры T в случае дефицита кислорода ($z_C \geq z_O$), могут иметь только нижеприведенный равновесный состав (доля остальных веществ незначительна):

$$b_{CO} CO + b_C C + b_{C_k^*} C_k^* + b_{H_2} H_2 + b_H H + b_{N_2} N_2 + b_A A, \quad (5)$$

где b_s – стехиометрический коэффициент вещества $s = \{CO, C, C_k^*, H_2, H, N_2, A\}$. Все вещества являются газообразными и могут быть описаны моделью идеального газа.

Обозначим общее число молей веществ, участвующих в химической реакции в точке равновесия $b = b_{CO} + b_C + b_{C_k^*} + b_{H_2} + b_H + b_{N_2} + b_A$, тогда можно следующим образом определить

$y_s = b_s/b$ – молярную долю компонента s , и $p_s = p y_s$ – его парциальное давление. Сопоставляя (4) и (5), уравнения атомарного баланса в термодинамической системе можно представить в следующем виде:

$$z_O/b = y_{CO}, \quad (6)$$

$$z_C/b = y_{CO} + y_C + ky_{C_k^*}, \quad (7)$$

$$z_H/b = 2y_{H_2} + y_H, \quad (8)$$

$$z_N/b = 2y_{N_2}, \quad (9)$$

$$z_A/b = y_A, \quad (10)$$

$$y_{CO} + y_C + y_{C_k^*} + y_{H_2} + y_H + y_{N_2} + y_A = 1. \quad (11)$$

Дополним эти соотношения двумя уравнениями химического равновесия

$$K_{H_2} y_{H_2} = y_H^2 p, \quad (12)$$

$$\left(y_{C_k^*}\right)^{1/k} p_C^{\text{sat}} = y_C p^{1-1/k}, \quad (13)$$

где переменные $p_C^{\text{sat}} = p_C^{\text{sat}}(T)$, $K_{H_2} = K_{H_2}(T)$ являются известными функциями от температуры. Здесь для аппроксимации термодинамических свойств углеродного конденсата (в нашем случае ДНУМ) предлагается использовать справочные данные для графита [16].

Уравнение (13) следует из формулы $p_C = p_C^{\text{sat}} \left(p_{C_k^*}\right)^{1/k}$, применяемой в [15] для описания равновесия в реакции образования «больших молекул», где p_C^{sat} – давление насыщенного пара углерода над плоской поверхностью (от англ. *saturated*), $p_{C_k^*}$ – парциальное давление «больших молекул». При $k \rightarrow \infty$ парциальное давление p_C газовой фазы конденсированного вещества стремится к давлению его насыщенного пара.

Постановка задачи расчета равновесия, основанная на уравнениях (4)–(13), позволяет при её численном решении (например, методом Ньютона) находить искомые переменные, а именно молярные доли всех компонентов химической реакции: $y_{CO}, y_C, y_{C_k^*}, y_{H_2}, y_H, y_{N_2}, y_A$. Таким образом, варьируя давление p и температуру T , можно определить для любого компонента $s = \{CO, C, C_k^*, H_2, H, N_2, A\}$ в состоянии химического равновесия функциональную зависимость $y_s = y_s(p, T)$.

Представленная методика расчета y_s (при условии $z_C \geq z_O$) является унифицированной, поскольку позволяет с единых позиций определять молярные доли компонентов продуктов сгорания в состоянии равновесия, ориентируясь только на атомарный состав, а не на конкретную химическую формулу сгоревшего углеводорода и его концентрацию.

Установленные зависимости $y_s = y_s(p, T)$ в дальнейшем можно использовать для расчета других параметров, характеризующих термодинамическую систему в состоянии химического равновесия. Например, для продуктов сгорания найти среднюю молярную массу $\mu = \sum_s y_s \mu_s$ (для «больших молекул» полагаем $\mu_{C_k^*} = k\mu_C$), а с учетом уравнения состояния идеального соответственно и плотность

$$\rho = p\mu/RT, \quad (14)$$

где R – газовая постоянная.

Это позволяет оценивать и объемную плотность углеродного конденсата (вещества, сосредоточенного в «больших молекулах») – $\rho_{C_k^*} = \rho \left(y_{C_k^*} \mu_{C_k^*} / \mu\right)$. Если привлечь справочные данные [16] по теплофизическим свойствам веществ s , включая их энергию образования из атомов, то можно также рассчитать энтальпию смеси, состоящей из продуктов химической реакции.

Так, удельная (на единицу массы) энтальпия будет равна $H = (\sum_s y_s H_s) / \mu$, где $H_s = H_s^\circ(T) - \Delta H_s$ – энтальпия 1 моля вещества s . Здесь $H_s^\circ(T)$ соответствует функциональной зависимости энтальпии от температуры, а ΔH_s – энтальпии реакции образования (сублимации для конденсированных веществ) при $T = 0$ К. Для справки приведем значения ΔH_s для некоторых веществ: $\Delta H_C = \Delta H_H = \Delta H_A = 0$, $\Delta H_{C^*} = 711.185$, $\Delta H_{H_2} = 432.068$, $\Delta H_{N_2} = 941.636$, $\Delta H_{CO} = 1071.78$ кДж/моль. В [15] при вычислении энтальпии конденсата виде «больших молекул» рекомендовано применять формулу $H_{C_k^*} = kH_{C^*}$. Как уже говорилось ранее, для определения H_{C^*} предлагается использовать термодинамические данные для графита [16], который при температуре $T_m = 4130$ К испытывает фазовый переход (плавление). Теплота плавления составляет $L_{C^*} = 100$ кДж/моль. Поэтому для расчета энтальпии H_{C^*} при фазовом переходе полагали, что она линейно возрастает в зависимости от степени проплавления твердых частиц β ($0 \leq \beta \leq 1$): $H_{C^*} = H_{C^*}^\circ(T_m) + \beta L_{C^*} - \Delta H_{C^*}$.

Чтобы связать между собой системы уравнений (1)–(3) и (4)–(13) для их совместного решения, приведем следующее обоснование. Так как соотношение (14) устанавливает неявную функциональную зависимость между плотностью ρ , давлением p и температурой T типа $F(\rho, p, T) = 0$, то это позволяет представить температуру, как $T = T(\rho, p)$ и описывать решение системы уравнений (4)–(13) в переменных p и ρ , в том числе полагать энтальпию в виде однозначной функции $H = H(\rho, p)$. Отметим, что последнее замечание нами уже использовано при обосновании соотношения (3).

Расчеты параметров детонации

Для иллюстрации возможностей сформулированной математической модели и сопоставления с экспериментальными данными были проведены расчеты параметров детонации ацетиленокислородной смеси $nC_2H_2 + (1-n)O_2$ для значений молярной доли топлива $n \geq 0.5$, т. е. при недостатке O_2 . Соответственно для этой смеси имеем следующие значения относительных концентраций атомов в продуктах сгорания:

$$z_C = z_H = \frac{n}{1+n}, \quad z_O = \frac{1-n}{1+n}.$$

Пусть смесь перед инициированием детонации находится при стандартных условиях: давлении $p_0 = 1$ атм. (или 101 325 Па) и температуре $T_0 = 298.15$ К. Тогда, используя справочные данные [16], можно для каждого конкретного значения n рассчитать начальные значения плотности ρ_0 и энтальпии H_0 . При вычислениях равновесных состояний продуктов сгорания за детонационным фронтом полагали, что число атомов C^* , входящих в состав «большой молекулы», $k = 1000$.

На рис. 1 представлена расчетная зависимость скорости детонации D (кривая 1) от молярной доли ацетилена n в смеси. Численное решение существует даже при $n \rightarrow 1$. Как показывает анализ расчетов, при $n = 0.5$ свободного углерода в продуктах детонации нет. Однако даже при незначительном увеличении n в них появляется сначала газообразный, а затем (при $n > 0.502$) и конденсированный углерод. На кривой 1 имеются две точки перегиба, между которыми скорость детонации медленно изменяется, и поэтому этот участок кривой напоминает «плато». Это плато обусловлено фазовым переходом в углеродных частицах. При

$n < 0.56$ температура продуктов детонации T превышает температуру плавления углеродного конденсата $T_m = 4130$ К, и частицы будут находиться в жидком состоянии, а при $n > 0.63$ уже имеем $T < T_m$, и частицы будут твердыми.

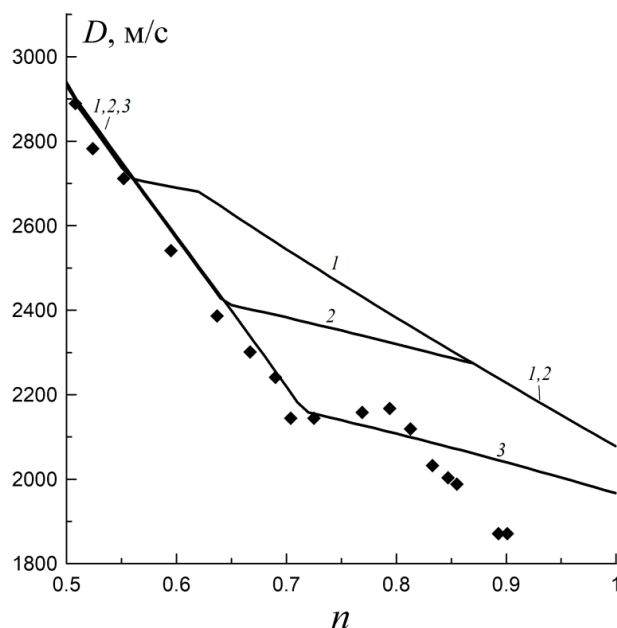


Рис. 1. Скорость детонации в смеси $n\text{C}_2\text{H}_2 + (1 - n)\text{O}_2$ в зависимости от молярной доли ацетилена n при различных значениях температуры плавления углеродного конденсата T_m за фронтом детонационной волны: $T_m = 4130$ К (кривая 1), 3600 К (2), 3100 К (3). Точки – экспериментальные данные [5]

Fig. 1. The velocity of detonation in mixture $n\text{C}_2\text{H}_2 + (1 - n)\text{O}_2$ versus molar fraction of acetylene n for different values of melting temperature of carbon condensate T_m behind the front of detonation wave: $T_m = 4130$ К (curve 1), 3600 К (curve 2), 3100 К (curve 3). The dots illustrate experimental data [5]

Здесь же на рис. 1 приведены данные измерения скорости фронта детонации в переобогащенных ацетиленом смесях с кислородом [5]. Видно, что экспериментальные точки близки к участку кривой 1 (при $0.5 < n < 0.56$), когда согласно численному решению частицы углеродного конденсата находятся в жидком состоянии. При других значениях молярной доли ацетилена n в смеси наблюдается значительное расхождение расчетных и экспериментальных данных. Одной из возможных причин такого расхождения является не совсем адекватная замена термодинамических свойств ДНУМ справочными данными для графита. Проанализируем эту ситуацию подробнее.

Температура плавления ДНУМ

На рис. 1 обращает на себя внимание следующий факт: на экспериментальной кривой зависимости скорости детонации D от содержания ацетилена в исходной детонирующей смеси имеется плато в интервале $0.7 < n < 0.8$. Разумно предположить, что это плато также обусловлено фазовым переходом частиц ДНУМ, имеющих температуру плавления T_m ниже, чем у графита. Попробуем оценить эту T_m при других фиксированных значениях параметров

графита. Отметим, что вопрос, какую температуру плавления имеют различные модификации углерода, до сих пор остается открытым [18].

В [16] для описания термодинамических свойств графита, в частности для определения значений $H_C^{\circ}(T)$, полагали, что теплоемкость жидкой фазы равна $C_p^{\circ} = 27$ Дж/(моль·К), а теплоемкость твердой фазы можно рассчитать по формуле $C_p^{\circ} = a + bT - cT^{-2} + dT^2 + eT^3$ с заданными постоянными коэффициентами (a, b, c, d, e). Это, в свою очередь, дает возможность построения для графита теоретической кривой равновесия насыщенного пара p_C^{sat} при испарении и сублимации. Обычно величину p_C^{sat} обезразмеривают на стандартное давление, равное 1 атм. Логарифмическая зависимость p_C^{sat} (кривая 1) от обратной температуры $1/T$ представлена на рис. 2. Её пересекает вертикальная пунктирная линия $1/T = \text{const}$, соответствующая температуре плавления $T_m = 4130$ К.

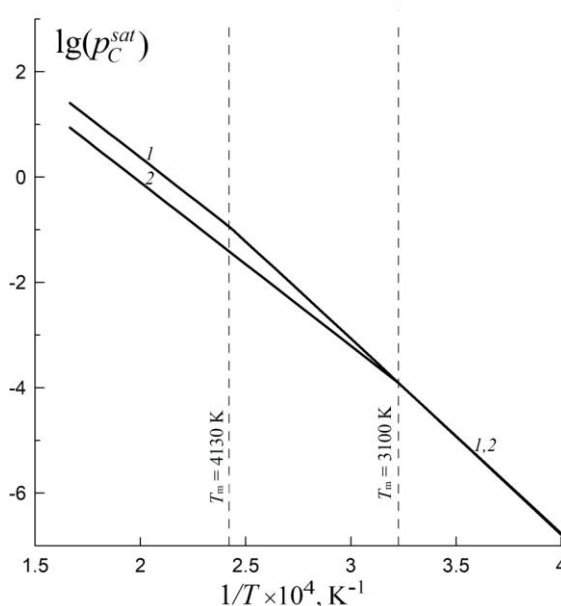


Рис. 2. График зависимости $\lg(p_C^{\text{sat}})$ от $1/T$, построенный для различных температур плавления углеродного конденсата T_m : 1 – $T_m = 4130$ К; 2 – $T_m = 3100$ К

Fig. 2. The graph of dependence $\lg(p_C^{\text{sat}})$ on $1/T$, constructed for different melting temperatures of carbon condensate T_m : 1 – $T_m = 4130$ К; 2 – $T_m = 3100$ К

Участок кривой выше точки пересечения соответствует равновесию между паром и жидкой фазой, а ниже – между паром и твердой фазой. Эти участки представляют почти прямые линии с разным наклоном. Если аппроксимировать их зависимостью (в виде приближенного решения уравнения Клайперона – Клаузиуса для фазового перехода [17])

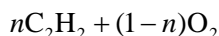
$$p_C^{\text{sat}} = \text{const} \cdot \exp(-Q/RT),$$

то по наклону прямых можно оценить молярную теплоту перехода Q . Установлено, что при сублимации $Q = 707$ кДж/моль, т. е. она практически совпадает с ΔH_{C^*} , а при испарении отличие Q от $\Delta H_{C^*} - L_{C^*}$ не превышает 3 %.

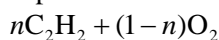
Отметим, что нет принципиальных трудностей, следуя методике [16], описать поведение функциональной зависимости энтальпии от температуры $H_{C^*}(T)$ и построить кривую равновесия p_C^{sat} при корректировке величины T_m , которая будет лучше соответствовать ДНУМ. Для примера на рис. 2 представлен еще один график для p_C^{sat} (кривая 2), построенный для $T_m = 3100$ К. Видно, что такая корректировка незначительно влияет на характер кривой равновесия, а лишь сдвигает вертикальную пунктирную линию $1/T = \text{const}$ на графике.

На рис. 1 можно проследить, как изменяется расчетная зависимость $D = D(n)$ при варьировании температуры плавления углеродных частиц T_m . Наилучшего согласования между численным решением и экспериментальными данными удалось достигнуть при $T_m = 3100$ К. В этом случае, по крайней мере в интервале $0.5 < n < 0.83$, их расхождение не превышает $1 \div 3$ %, что соответствует погрешности измерения скорости детонации (порядка 2 %) в эксперименте [5]. Для этого интервала молярной доли ацетилена в смеси в таблице представлены результаты расчетов параметров на детонационном фронте (точнее непосредственно за ним), в том числе и массовой доли углеродного конденсата $\rho_{C_k^*}/\rho$ в продуктах детонации.

Расчеты параметров детонации ацетиленокислородной смеси



Calculations of detonation parameters of acetylene-oxygen mixture



n	D , м/с	p , атм.	T , К	ρ , кг/м ³	μ , г/моль	$\rho_{C_k^*}/\rho$
0.5	2940	46.20	4516	2.143	17.19	0
0.55	2751	40.51	4179	2.137	18.09	0.0829
0.60	2575	35.39	3870	2.122	19.04	0.1688
0.65	2399	30.60	3549	2.103	20.02	0.2562
0.70	2219	26.06	3201	2.081	20.97	0.3453
0.75	2140	26.02	3100	2.216	21.66	0.4363
0.80	2108	25.00	3100	2.190	22.29	0.5293
0.83	2088	24.39	3100	2.175	22.69	0.5861

При больших значениях n , как показывает эксперимент, размер детонационной ячейки соизмерим с диаметром трубы, а при $n \simeq 0.9$ в ней уже распространяется спиновая детонация, и картина газодинамического течения становится существенно не одномерной. Что уже выходит за рамки рассмотрения модели детонации, представленной в данной работе.

Таким образом, при корректировке T_m удалось решить сразу две задачи: во-первых, добиться вполне удовлетворительного согласования расчетных и экспериментальных данных по скорости детонационного фронта, а во-вторых, оценить возможную температуру плавления ДНУМ.

Заключение

Итак, представлена математическая модель детонации газовых смесей на основе углеводородного топлива при недостатке окислителя (кислорода или воздуха). Она сформулирована с учетом ранее разработанной унифицированной методики расчета равновесных состояний продуктов сгорания, когда среди компонентов химической реакции возможно появление одновременно газообразной и конденсированной фаз углерода. Для определения молярной доли конденсата углерода в продуктах реакции использованы справочные данные для кривой равновесия газообразной и конденсированной фаз графита. В рамках этой модели проведены расчеты параметров детонации ацетиленокислородной смеси при повышенных значениях концентрации (молярной доли в смеси) ацетилена от 50 % и более. Установлено, что конденсированный углерод за детонационным фронтом может быть в твердом, жидком или в частично расплавленном состоянии. Проведено сопоставление расчетов с известными результатами экспериментальных исследований, в которых при детонации ацетиленокислородной смеси в стволе специальной установки, работающей при атмосферном давлении, удается получать наноразмерные частицы из углеродного материала с особыми свойствами. Выдвинута гипотеза, что температура плавления такого материала ниже, чем у графита. Только при ее корректировке удалось добиться хорошего согласования между расчетной и экспериментальной зависимостью скорости детонационного фронта от концентрации ацетилена в смеси. Показано, что при температуре плавления углеродных частиц около 3 100 К расхождение результатов численного решения и опытных данных практически совпадает с погрешностью измерения скорости детонации в эксперименте.

Список литературы

1. Мансуров З. А. Сажеобразование в процессах горения (обзор) // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 6. С. 137–156.
2. Васильев А. А., Пинаев А. В. Образование углеродных кластеров в волнах горения и детонации // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44, № 3. С. 81–94.
3. Штерцер А. А., Ульяницкий В. Ю., Батраев И. С., Громилов С. А., Окотруб А. В., Сапрыкин А. И. Диагностика структуры и состава ультрадисперсного углерода, получаемого детонационным способом // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55, № 5. С. 1031–1034.
4. Sorensen C., Nepal A., Singh G. P. Process for high-yield production of graphene via detonation of carbon-containing material. In: U.S. Patent no. 9440857 B2. Patented Sept. 13, 2016.
5. Батраев И. С., Васильев А. А., Ульяницкий В. Ю., Штерцер А. А., Рыбин Д. К. Исследование газовой детонации переобогащенных смесей углеводородов с кислородом // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54, № 2. С. 89–97.
6. Штерцер А. А., Ульяницкий В. Ю., Батраев И. С., Рыбин Д. К. Получение наноразмерного детонационного углерода на импульсном газодетонационном аппарате // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44, вып. 6. С. 65–72.
7. Шайтанов А. Г., Сурувикин Ю. В., Резанов И. В., Штерцер А. А., Ульяницкий В. Ю., Васильев А. А., Лихолобов В. А. Получение и исследование нанодисперсного углерода при сжигании ацетилена в проточной детонационной трубе // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91, вып. 12. С. 1751–1739.
8. Васильев А. А., Валишев А. И., Васильев В. А., Панфилова Л. В., Топчиян М. Е. Параметры детонационных волн при повышенных давлениях и температурах // Химическая физика. 1997. Т. 16, № 11. С. 114–118.
9. Николаев Ю. А., Топчиян М. Е. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 3. С. 393–404.

10. Прохоров Е. С. К расчету равновесных состояний продуктов сгорания углеродов при недостатке кислорода // Сибирский физический журнал. 2019. Т. 14, № 4, С. 74–81. DOI 10.25205/2541-9447-2019-14-4-74-81
11. Митрофанов В. В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. Новосибирск: Изд-во ИГиЛ СО РАН, 2003. 200 с.
12. Николаев Ю. А. Теория детонации в широких трубах // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 3. С. 142–149.
13. Щетинков Е. С. Физика горения газов. М.: Наука, 1965. 740 с.
14. Прохоров Е. С. Расчет равновесных состояний реагирующей углеродоокислородной термодинамической системы // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 1. С. 95–101. DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-1-95-101
15. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: Справочник / Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1973. Т. 3. 624 с.
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4 т. / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
17. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977. 552 с.
18. Асиновский Э. И., Кириллин А. В., Костановский А. В. Еще раз об экспериментальном исследовании термических свойств углерода // Успехи физических наук. 2003. Т. 173, № 12. С. 1380–1381.

References

1. Mansurov Z. A. Soot Formation in combustion processes (review). *Combust. Explos. Shock Waves*, 2005, vol. 41, no. 6, pp. 727–744.
2. Vasilev A. A., Pinaev A. V. Formation of Carbon Clusters in Deflagration and Detonation Waves in Gas Mixtures. *Combust. Explos. Shock Waves*, 2008, vol. 44, no. 3, pp. 317–329.
3. Shtertser A. A., Ulyanitsky V. Yu., Batraev I. S., Gromilov S. A., Okotrub A. V., Saprykin A. I. Diagnostics of the Structure and Composition of Ultrafine Carbon Obtained by Detonation. *J. Struct. Chem.*, 2014, vol. 55, no. 5, pp. 986–989.
4. Sorensen C., Nepal A., Singh G. P. Process for high-yield production of graphene via detonation of carbon-containing material. In: U.S. Patent no. 9440857 B2. Patented Sept. 13, 2016.
5. Batraev I. S., Vasilev A. A., Ulyanitsky V. Yu., Shtertser A. A., Rybin D. K. Investigation of Gas Detonation in Over-Rich Mixtures of Hydrocarbons with Oxygen. *Combust. Explos. Shock Waves*, 2018. vol. 54, no. 2, pp. 207–215.
6. Shtertser A. A., Ulyanitsky V. Yu., Batraev I. S., Rybin D. K. Production of Nanoscale Detonation Carbon Using a Pulse Gas-Detonation Device. *Tech. Phys. Lett.*, 2018, vol. 44, no. 5, pp. 395–397.
7. Shaitanov A. G., Surovikin Yu. V., Rezanov I. V., Likholobov V. A., Shtertser A. A., Ulyanitsky V. Yu., Vasilev A. A. Synthesis and Study of Nanodispersed Carbon in the Combustion of Athethylene in a Flow Detonation Tube. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, vol. 91, no. 12, pp. 2003–2011.
8. Vasilev A. A., Valishev A. I., Vasilev V. A., Panfilova L. V., Topchiyan M. E. Parameters of Denotation Waves at Elevated Pressures and Temperatures. *Khim. Fiz.*, 1997, vol. 16, no. 11, pp. 114–118. (in Russ.)
9. Nikolaev Yu. A., Topchiyan M. E. Calculation of Equilibrium Flows in Denotation Waves in Gases. *Combust. Explos. Shock Waves*, 1977, vol. 13, no. 3, pp. 327–337.
10. Prokhorov E. S. To the Computation of Equilibrium States of Hydrocarbon Combustion Products under the Lack of Oxygen. *Siberian Journal of Physics*, 2019, vol. 14, no. 4, pp. 74–81. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2019-14-4-74-81

11. **Mitrofanov V. V.** Detonation of Homogeneous and Heterogeneous Systems. Novosibirsk, Lavrentiev Inst. of Hydrodynam. SB RAS Publ., 2003, 200 p. (in Russ.)
12. **Nikolaev Yu. A.** The Theory of Detonation in Wide Tubes. *Combust. Explos. Shock Waves*, 1979. vol. 15, no. 3, pp. 142–149.
13. **Shchetnikov E. S.** Combustion Physics of Gases. Moscow, Nauka, 1965, 740 p. (in Russ.)
14. **Prokhorov E. S.** Computation of Equilibrium States of Reacting Carbon-Oxygen Thermodynamic System. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 1, pp. 95–101. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-1-95-101
15. **Glushko V. P.** (ed.) Thermodynamic and Thermophysical Properties of Combustion products. A Reference Book. Moscow, VINITI, 1973, iss. 3, 624 p. (in Russ.)
16. **Glushko V. P.** (ed.) Thermodynamic Properties of Individual Substances. A Reference Book. In 4 vols. Moscow, Nauka, 1978. (in Russ.)
17. **Rumer Yu. B., Ryvkin M. Sh.** Thermodynamics, Statistical Physics and Kinetics. Moscow, Nauka, 1977, 552 p. (in Russ.)
18. **Asinovsky E. I., Kirillin A. V., Kostanovsky A. V.** Once more about the Experimental Investigation of the Thermal Properties of Carbon. *Phys. Usp.*, 2003, vol. 46, pp. 1305–1306.

Информация об авторе

Прохоров Евгений Степанович, доктор физико-математических наук

Information about the Author

Evgeniy S. Prokhorov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics)

*Статья поступила в редакцию 29.03.2021;
одобрена после рецензирования 01.05.2021; принята к публикации 01.05.2021
The article was submitted 29.03.2021;
approved after reviewing 01.05.2021; accepted for publication 01.05.2021*