

М.М. ПОЛАТАЙКО

робота виконана індивідуально

(Вул. Грушевського, 180, с. Назавизів, Надвірнянський р-н,

Івано-Франківська обл. 78425, Україна; e-mail: ptt.miron@mail.ru)

УМОВИ ВИНИКНЕННЯ СФЕРИЧНОЇ ДЕТОНАЦІЇ В ВОДНЕВО-КИСНЕВІЙ СУМІШІ

УДК 534.222.2

Метою роботи було визначення початкових умов детонації, необхідних для швидких хімічних перетворень на фронті вибухової сферичної хвилі. Отримано просте співвідношення, що дозволяє визначити критичну температуру для різних тисків воднево-кисневої суміші. Використовуючи вже відомі формули ударного переходу, стало можливим пов'язати критичну температуру з початковими умовами нерухомого середовища і тим самим відповісти на запитання чи відбудеться детонація при заданих значеннях тиску, температури та процентного співвідношення водню в суміші.

Ключові слова: газова динаміка, сильний точковий вибух, вибух, детонація, система рівнянь Гюгоніо, формула Семенова, режим Чепмена–Жуге, воднево-киснева суміш, схема Габера, схема Льюїса, кінетика хімічних реакцій.

1. Вступ

Виникненню детонації в воднево-кисневій суміші присвячено багато досліджень [1–3]. У той самий час, у науковій літературі відсутні роботи, що дозволяють врахувати вплив початкових умов на процес детонації при проходженні вибухової хвилі в газовому середовищі. У попередній статті [4] автором запропонована модель переходу вибухової сферичної хвилі в хвилю детонації під час сильного точкового вибуху. Перехід у режим Чепмена–Жуге відбувається на деякій відстані (R_x) від центра, коли енергія системи майже подвоюється. Модель передбачає рівність тисків на фронті і в області вибуху, що тягне за собою появу в точці переходу високої температури за ударним фронтом, оскільки основна маса речовини зосереджена в тонкому шарі вибухової хвилі. Запропонована також проста формула для визначення швидкості детонаційної хвилі у газовій суміші, що

вибухає. Вона дозволяє обчислити швидкість сферичної хвилі (D) при згорянні деякої “порції” ($c\%$) горючого газу:

$$D = \left[\frac{(\gamma + 1)^2 (\gamma - 1) Q c\%}{4\gamma \mu} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

Q – енергія згоряння моля горючого газу, $c\%$ – процентний коефіцієнт згорілого газу, μ – молярна маса суміші, γ – показник адіабати для даної суміші газів. Але дана модель не дає відповіді на запитання чи буде здійснена детонація насправді. Наприклад, неможливо сказати чи відбудеться детонація, якщо змінити стехіометричний склад воднево-кисневої суміші і, якщо відбудеться, то за яких температурних умов. Стаття, що розглядається, повинна вирішити цю задачу. Виявляється, що співвідношення (1) в поєднанні з деякими формулами, зокрема, з формулою М.М. Семенова [5] про ймовірність розгалуження ланцюгової реакції взаємодії водню з киснем, дозволяє визначити критерій переходу вибухової хвилі в детонацію.

© М.М. ПОЛАТАЙКО, 2013

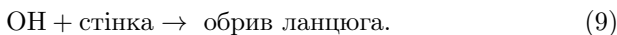
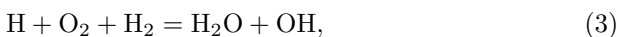
ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2013. Т. 58, № 10

963

2. Деякі питання кінетики хімічної реакції

Процес поширення ударної хвилі – дуже швидкий процес. Так, наприклад, при швидкості ударної хвилі $D = 2500$ м/с і товщині газового шару $r = 0,005$ м час дії ударного стиснення речовини $t = 2 \cdot 10^{-6}$ с. Це означає, що за такий короткий інтервал повинна прореагувати більша частина стисненої речовини, тільки тоді можна говорити про надзвукове горіння як про самопідтримуючий процес [6]. Виходячи з цієї точки зору, розглянемо деякі питання кінетики хімічної реакції взаємодії H_2 і O_2 .

Перш за все, треба відзначити, що мова йде про ланцюгові реакції. Схема Габера [5] і розвиток ланцюгової реакції з циклом Габера (2)-(3) має такий вигляд:



Реакції (2) і (3) – продовження ланцюгів, реакції (4) і (5) – розгалуження ланцюгів, реакції (6), (7), (8), (9) – обрив ланцюгів. Передбачається, що реакція (2) пов'язана з помітною енергією активації, так що далеко не кожне зіткнення OH і H_2 веде до реакції. Навпаки, реакція (3) йде при кожному потрібному зіткненні [5]. Цикл (2)-(3) є повторювальною ланкою ланцюжка, в середньому, згідно з Габером, може пройти п'ять, чи десять циклів, перш ніж відбудеться реакція (4) і з'явиться розгалуження в ланцюзі. Розглянемо реакції (3) і (4), які конкурують між собою. Якщо швидкість реакції (4) позначити через (W_4), а реакції (3) – через (W_3), то ймовірність розгалуження (δ), визначиться як відношення швидкостей:

$$\delta = \frac{W_4}{W_3}. \quad (10)$$

964

У книзі М.М. Семенова “Ланцюгові реакції” [5] подається вираз для (δ):

$$\delta = \frac{2,5 \cdot 10^5 \cdot e^{-E_4/K^*T_2}}{[H_2]}, \quad (11)$$

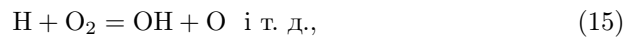
де $[H_2]$ – парціальний тиск водню в мм рт. ст. (числовий коефіцієнт $2,5 \cdot 10^5$ помножений на 1 мм рт. ст., тому тиск в знаменнику подається в мм рт. ст.); E_4 – енергія активації реакції (4); K^* – газова стала; T_2 – температура середовища, К. За даними М.М. Семенова [5, 7] $E_4 = 16$ ккал/моль. Згідно з формулою (11), (δ) сильно залежить від температури і з її підвищенням процес може істотно прискорюватися. Більше того, виявляється, що цикл (2)-(3) з розгалуженням (4) – не найшвидший механізм. Можливий випадок, коли

$$W_4 = W_3, \quad (12)$$

або

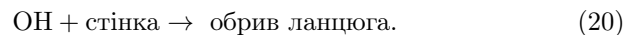
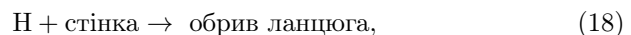
$$\delta = 1. \quad (13)$$

З фізичної точки зору це означає, що ймовірність досягає максимуму і розгалуження йде на кожній ланці ланцюжка. Таким чином, схема взаємодії змінюється, замість реакції (3) з'являється (4), здійснюється перехід до схеми Льюїса. У цьому випадку маємо

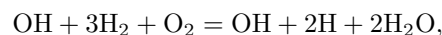


тобто, температура (T_x), при якій $\delta = 1$, є критичною, коли відбуваються якісні зміни в кінетиці взаємодії водню з киснем.

Розпишемо дану схему повністю за Льюїсом [5]:



У сумарному вигляді реакція циклу записується так:



саме з нею асоціюються найперші, початкові швидкі ланцюгові перетворення, що призводять до детонації.

3. Стан середовища на фронті ударної хвилі. Критична температура

Нехай у газовому середовищі відбувається точковий вибух. У даному випадку мова йде про реагуючі газові середовища, тому згасання вибухової хвилі може здійснюватися повільніше звичайного, або взагалі бути відсутнім, оскільки в дію вступає сильний механізм ланцюгових реакцій взаємодії водню з киснем. Все залежить від фізико-хімічних властивостей газової суміші, а також початкової енергії вибуху. У цих умовах найбільш цікавою є модель переходу сильної (перестиснутої) детонації в режим Чепмена–Жуге.

Ударна хвиля поширюється з області більшого тиску в область меншого. В газовій динаміці, зазвичай, розглядаються хвилі, що володіють різким переднім фронтом. Зона ударного переходу являє собою поверхню розриву – фронт ударної хвилі. Незбурений стан позначають індексом (1), збурений – індексом (2). При переході через фронт щільність (ρ_1), тиск (P_1), температура (T_1) – змінюються стрибком. Зв'язок між параметрами (P_1, T_1, ρ_1) і (P_2, T_2, ρ_2) впливає із співвідношень Гюгоніо (закони збереження) і рівняння ідеального газу [8]. Відомо, що:

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma + 1)M^2}{2 + (\gamma - 1)M^2}; \quad (21)$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2\gamma M^2 - \gamma + 1}{\gamma + 1}; \quad (22)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{(2\gamma M^2 - \gamma + 1)(2 + (\gamma - 1)M^2)}{(\gamma + 1)^2 M^2}; \quad (23)$$

$M = D/c$ – число Маха, де D – швидкість ударної хвилі, c – швидкість звуку в газовій суміші; $\gamma = C_p/C_v$ – показник адиабати. Для двохатомного ідеального газу $\gamma = 1,4$ [9]. Швидкість звуку можна визначити за формулою $c = \sqrt{\gamma \cdot \frac{P}{\rho}}$, де P – тиск середовища, ρ – щільність. Таким чином, при поширенні ударної хвилі в газах розглядається середовище (1) – перед фронтом і (2) – на фронті. Щоб мати характеристики останнього, потрібно знати один важливий параметр – швидкість ударної хвилі, або число Маха. Для нашого випадку, використовуючи вираз (1) і формулу швидкості звуку,

$$c = \sqrt{\gamma \frac{P_1}{\rho_1}} = \sqrt{\gamma \frac{K^* T_1}{\mu}},$$

отримаємо

$$M = \left[\frac{(\gamma + 1)^2 (\gamma - 1)}{4\gamma^2} \frac{Q c_{\%}}{K^* T_1} \right]^{1/2}. \quad (24)$$

Формула (24) дає залежність числа Маха від: γ – коефіцієнта адиабати; Q – теплоти згорання; $c_{\%}$ – процентного коефіцієнта згорілого газу; T_1 – початкової температури середовища. Якщо змінювати ці величини, то можна регулювати інтенсивність ударного переходу.

А тепер, подумки здійснимо простий експеримент. Запустимо в сферичний реактор воднево-кисневу суміш з початковими параметрами (P_0, T_0), $T_0 = 293$ К. Нагріємо її до температури (T_1) ($T_1 < T_1^*$, де T_1^* – температура займання нерухомого середовища) і проведемо ініціювання реакції вибухом. Спостерігається безперервний перехід вибухової хвилі в детонацію воднево-кисневої суміші. На фронті хвилі отримуємо середовище з параметрами (P_2, T_2). Нехай

$$T_2 = T_x, \quad (25)$$

тобто, досягається критична температура (T_x) і спрацьовує механізм ланцюгової реакції за схемою Льюїса. Для визначення критичної температури (T_x) скористаємося формулою (11):

$$\delta = \frac{2,5 \cdot 10^5 \cdot e^{-E_4/K^* T_2}}{[H_2]} = \frac{2,5 \cdot 10^5 \cdot e^{-E_4/K^* T_x}}{[H_2]} = 1,$$

з урахуванням $\delta = 1$. Таким чином, щодо критичної температури (T_x) отримаємо таке трансцендентне рівняння:

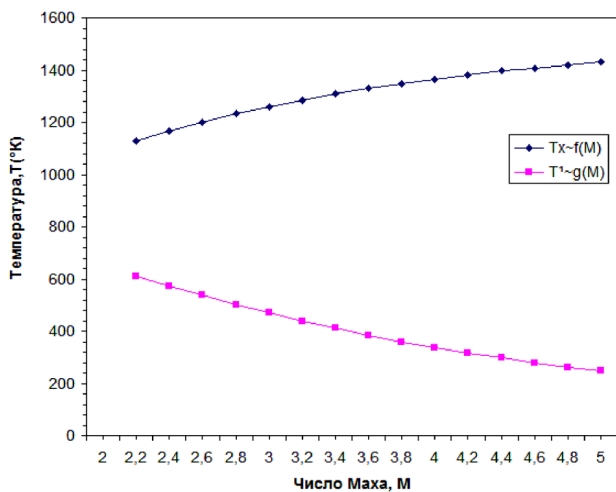
$$\frac{2,5 \cdot 10^5 \cdot e^{-E_4/K^* T_x}}{[H_2]} = 1, \quad (26)$$

де $[H_2]$ – парціальний тиск водню на фронті ударної хвилі (мм рт. ст.) [10];

$$[H_2] = c_{\%} \cdot P_2, \quad (27)$$

P_2 – загальний тиск суміші на фронті ударної хвилі (мм рт. ст.), $c_{\%}$ – коефіцієнт, що показує процентний склад водню. Враховуючи (27), отримуємо

$$\frac{2,5 \cdot 10^5 \cdot e^{-E_4/K^* T_x}}{c_{\%} \cdot P_2} = 1. \quad (28)$$



Залежності від числа Маха для фіксованого тиску ($P_0 = 60$ мм рт. ст.) – критичної температури на фронті ударної хвилі $T_x \sim f(M)$ і температури нерухомого середовища $T^1 \sim g(M)$, при якій можлива детонація

Подамо (P_2) в знаменнику (28) через відомі величини. Нехай до початку реакції (ініціація вибуху) газова суміш перебуває під тиском (P_0) і температурі (T_0), $T_0 = 293$ К; якщо її нагрівати, тиск підвищується до (P_1):

$$P_1 = P_0 \frac{T_1}{T_0}, \quad (29)$$

де T_1 – температура нагрівання. З (22) випливає

$$P_2 = \frac{2\gamma M^2 - \gamma + 1}{\gamma + 1} P_1, \quad (30)$$

або враховуючи (29),

$$P_2 = \frac{(2\gamma M^2 - \gamma + 1)P_0 T_1}{(\gamma + 1)T_0}. \quad (31)$$

Присутню в формулі (31) температуру (T_1) виразимо через (T_x) і число Маха (M):

$$\frac{T_x}{T_1} = \frac{(2\gamma M^2 - \gamma + 1)(2 + (\gamma - 1)M^2)}{(\gamma + 1)^2 M^2}, \quad (32)$$

звідси отримуємо

$$T_1 = \frac{(\gamma + 1)^2 M^2 T_x}{(2\gamma M^2 - \gamma + 1)(2 + (\gamma - 1)M^2)}, \quad (33)$$

або, з урахуванням (33),

$$P_2 = \frac{(\gamma + 1)M^2 T_x P_0}{T_0(2 + (\gamma - 1)M^2)}. \quad (34)$$

В знаменнику виразу (28) є ще коефіцієнт ($c_{\%}$), що відображає процентний склад водню. Якщо вважати, що весь водень в газовій суміші вигоряє, то можна подати ($c_{\%}$) через число Маха (24) і температуру (T_1) газового середовища:

$$c_{\%} = \frac{4\gamma^2 M^2 K^* T_1}{(\gamma - 1)(\gamma + 1)^2 Q}, \quad (35)$$

або, згідно з (33),

$$c_{\%} = \frac{4\gamma^2 M^4 K^* T_x}{(\gamma - 1)(2\gamma M^2 - \gamma + 1)(2 + (\gamma - 1)M^2)Q} \quad (36)$$

(в даному випадку накладається обмеження на склад суміші $0 < c_{\%} \leq 0,66$). З (27), використовуючи (36) та (34), отримуємо парціальний тиск водню на фронті ударної хвилі:

$$[H_2] = \frac{4\gamma^2(\gamma + 1)M^6 K^* P_0}{(\gamma - 1)(2\gamma M^2 - \gamma + 1)(2 + (\gamma - 1)M^2)^2 Q T_0} T_x^2. \quad (37)$$

Надалі, формула (26) набуде такого вигляду:

$$\frac{2,5 \cdot 10^5 \cdot e^{-E_4/K^*T_x}}{[H_2]} = 1 \Rightarrow T_x^2 = \frac{2,5 \cdot 10^5 Q T_0 (\gamma - 1)(2\gamma M^2 - \gamma + 1)(2 + (\gamma - 1)M^2)^2}{4\gamma^2(\gamma + 1)K^* P_0 M^6} \times \exp\left(-\frac{E_4}{K^*T_x}\right).$$

Таким чином, отримано залежність

$$T_x^2 = \frac{2,5 \cdot 10^5 Q T_0 (\gamma - 1)}{4\gamma^2(\gamma + 1)K^* P_0} \times \frac{(2\gamma M^2 - \gamma + 1)(2 + (\gamma - 1)M^2)^2}{M^6} \exp\left(-\frac{E_4}{K^*T_x}\right), \quad (38)$$

що пов'язує значення початкового тиску середовища і числа Маха із значенням критичної температури на фронті ударної хвилі.

4. Результати та їх обговорення

Для воднево-кисневої суміші, після підстановки відповідних числових значень фізичних параметрів задачі, рівняння (38) набуде такого вигляду:

$$T_x^2 = \frac{5,38 \cdot 10^{10} (2,8M^2 - 0,4)(2 + 0,4M^2)^2}{P_0 M^6} e^{-8067/T_x}, \quad (39)$$

враховуючи те, що $\gamma = 1,4$; $Q = 286,5$ кДж/моль; $K^* = 8,31$ Дж/(моль·град); $E_4 = 16 \cdot 10^3 \cdot 4,19$ Дж/моль і $T_0 = 293$ К. Із (39) вирахуємо значення критичної температури для двох довільних чисел Маха, тобто, двох типів ударних хвиль, зафіксувавши початковий тиск (P_0):

1. $M = 2,15$; $P_0 = 60$ мм рт. ст.

2. $M = 4,78$; $P_0 = 60$ мм рт. ст.

З практичних міркувань виберемо деякий інтервал і будемо вважати $M = 2,15$ – мінімальним для нього, а значення $M = 4,78$ приймається найбільшим для числа Маха, що впливає з виразу (24) при таких значеннях параметрів: $c\% = 0,66$; $T_1 = T_0 = 293$ К; $\gamma = 1,4$.

У першому випадку, $M = 2,15$; $P_0 = 60$ мм рт. ст.;

$$T_x^2 = 1,69 \cdot 10^9 \cdot e^{-8067/T_x}. \quad (40)$$

У другому випадку, $M = 4,78$; $P_0 = 60$ мм рт. ст.;

$$T_x^2 = 5,93 \cdot 10^8 \cdot e^{-8067/T_x}. \quad (41)$$

Для вирішення трансцендентних рівнянь використовувався пакет "Consortium Scilab (Inria, Елрс)" з програмою "Scilab-4.1.2". Провівши відповідні обчислення, отримуємо: а) перший результат $T_x = 1120$ К; б) другий результат $T_x = 1420$ К. Можна розширити діапазон досліджень і визначити критичну температуру для значень числа Маха з інтервалу $M \in [2; 5]$, з кроком 0,2. До уваги приймаються корені, що мають фізичний сенс. За даними результатами побудуємо діаграму залежності $T_x \sim f(M)$, $P_0 = 60$ мм рт. ст. (рис. 1).

Як видно, зі збільшенням числа Маха критична температура зростає нелінійно. У тому, що вона зростає, немає нічого дивного. Чим сильніша ударна хвиля, тим вищий тиск на фронті ударної хвилі, тим більша імовірність обриву ланцюга.

Звідси – зростання критичної температури, оскільки компенсувати ймовірність обриву можна тільки імовірністю розгалуження ланцюга, яка піднімається із зростанням температури середовища. Але не це головне, маючи критичну температуру і число Маха, можна визначити початкову температуру газового середовища, необхідну для детонації. Іншими словами, можливо визначити температуру (T^1) перед фронтом ударної хвилі, таку, щоб відповідна хвиля викликала детонацію. Використовуючи вираз (23), побудуємо діаграму залежності $T^1 \sim g(M)$, коли $P_0 = 60$ мм рт. ст. (рис. 1), що дозволяє по зазначеному числу Маха знайти початкову температуру середовища, при якій можлива детонація газової суміші. Крім того, згідно з (24), початкова температура і вже відоме число Маха визначають процентний склад водню. Таким чином, критична температура однозначно пов'язана з числом Маха, а через нього з початковими параметрами воднево-кисневої суміші.

5. Висновок

Отриманий вираз для критичної температури є найбільш простим критерієм визначення умови переходу вибухової хвилі в хвилю детонації. При її досягненні виконуються такі співвідношення: $T_2 = T_x$, якщо $\delta = 1$, тобто ймовірність розгалуження стає максимальною для схеми раніше розглянутих ланцюгових реакцій взаємодії водню з киснем. Звідси отримуємо рівняння (38), що дозволяє визначати шукану величину залежно від числа Маха, попередньо зафіксувавши початковий тиск.

Критична температура являється критерієм виникнення детонації в газовій суміші, нижче цієї температури надзвукове горіння неможливе. Для прикладу, дослідимо газову суміш у різних відсоткових співвідношеннях водню: 1) H_2 – 66,6%; 2) H_2 – 60%; 3) H_2 – 50% – якщо температура нерухомого середовища $T_1 = 273$ К (табл. 1). Порівнюючи (T_2) і (T_x), приходимо до висновку, що

Таблиця 1. Зміна параметрів під час ударного переходу ($T_1 = 273$ К; $P_0 = 60$ мм рт. ст.)

| Газова суміш | T_1 , К | M | T_2 , К | T_x , К |
|---------------------------|-----------|------|-----------|-----------|
| 66,6% H_2 + 33,3% O_2 | 273 | 4,95 | 1558 | 1427 |
| 60% H_2 + 40% O_2 | 273 | 4,72 | 1438 | 1420 |
| 50% H_2 + 50% O_2 | 273 | 4,31 | 1241 | 1390 |

Таблиця 2. Зміна параметрів під час ударного переходу ($T_1 = 373$ К; $P_0 = 60$ мм рт. ст.)

| Газова суміш | T_1 , К | M | T_2 , К | T_x , К |
|---------------------------|-----------|------|-----------|-----------|
| 66,6% H_2 + 33,3% O_2 | 373 | 4,23 | 1648 | 1384 |
| 60% H_2 + 40% O_2 | 373 | 4,04 | 1523 | 1365 |
| 50% H_2 + 50% O_2 | 373 | 3,70 | 1339 | 1339 |

тільки в перших двох випадках відбувається цікавий для нас процес. Однак, досить підвищити початкову температуру ($T_1 = 373$ К) і детонація стане можливою при менших концентраціях водню (табл. 2).

Практичні результати свідчать про те, що умови виникнення сферичної детонації мають різку залежність від температурних умов та процентного вмісту суміші. Отримане в роботі співвідношення дозволяє визначати критичні значення даних параметрів і, таким чином, встановлювати можливість надзвукового горіння воднево-кисневої суміші.

1. А.В. Федоров, Д.А. Тропин, И.А. Бедарев, *Физика горения и взрыва* **46**, 103 (2010).
2. М.А. Либерман, М.Ф. Иванов, А.Д. Киверин и др., *ЖЭТФ* **138**, 772 (2010).
3. Л.Н. Хитрин, *Физика горения и взрыва* (МГУ, Москва, 1957).
4. М.М. Полатайко, *УФЖ* **57**, 606 (2012).
5. Н.Н. Семенов, *Цепные реакции*, 2-е изд. (Наука, Москва, 1986).
6. W. Fickett, *Introduction to Detonation Theory* (University of California, Berkeley, 1985).
7. Н.Н. Семенов, *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности* (АН СССР, Москва, 1954).

8. Н.Н. Сысоев, Ф.В. Шугаев, *Ударные волны в газах и конденсированных средах* (МГУ, Москва, 1987).
9. А.Н. Матвеев, *Молекулярная физика* (Высшая школа, Москва, 1987).
10. Н.М. Барон, А.М. Пономарева, А.А. Равдель, З.Н. Тимофеева, *Краткий справочник физико-химических величин*, 8-е изд. (Химия, Ленинград, 1983).

Отримано 08.01.13

М.М. Полатайко

УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СФЕРИЧЕСКОЙ ДЕТОНАЦИИ В ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ

Резюме

Целью работы являлось определение начальных условий детонации, необходимых для быстрых химических преобразований на фронте взрывной сферической волны. Получено простое соотношение, позволяющее определить критическую температуру для разных давлений водородно-кислородной смеси. Используя уже известные формулы ударного перехода, стало возможным связать критическую температуру с начальными условиями покоящейся среды и тем самым ответить на вопрос произойдет ли детонация при заданных значениях давления, температуры и процентного соотношения водорода в смеси.

М.М. Polatayko

CONDITIONS FOR SPHERICAL DETONATION IN HYDROGEN-OXYGEN MIXTURE

Summary

Initial detonation conditions required for fast chemical reactions to take place at the front of a spherical explosive wave have been determined. A simple relation describing the critical detonation temperature for various pressures in the hydrogen-oxygen mixture was obtained. Using the known formulas for a shock transition, the critical temperature was coupled with the initial conditions in a static environment, such as the pressure, temperature, and hydrogen content in the mixture.