



Termodynamiczne modelowanie procesów spalania i detonacji idealnych układów heterogenicznych. Cz. 2. Aplikacja numeryczna

SEBASTIAN GRYS, WALDEMAR A. TRZCIŃSKI

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. W pracy zaproponowano metodę wyznaczania stanów równowagowych i nierównowagowych wieloskładnikowych układów heterogenicznych i zastosowano ją do obliczania parametrów spalania i detonacji idealnych mieszanin wybuchowych. Sformułowano problem, przedstawiono procedurę jego numerycznego rozwiązania oraz program obliczeniowy. Wyniki obliczeń porównano z rezultatami uzyskanymi za pomocą istniejących kodów termochemicznych oraz z dostępnymi danymi eksperymentalnymi.

Słowa kluczowe: złożone układy chemiczne, równowaga termodynamiczna, spalanie, detonacja, kody termochemiczne

Symbole UKD: 536.46

1. Wstęp

W pracy [1] przedstawiono podstawy teoretyczne metod obliczania stanów równowagowych idealnych mieszanin heterogenicznych oraz sposoby wyznaczania stanu równowagowego układu reagujących składników. Wymieniono kody termochemiczne, w których te metody zostały wykorzystane. Aplikacja numeryczna zmodyfikowanej metody minimalizacji energii Gibbsa jest przedmiotem niniejszej pracy.

Chociaż w wielu ośrodkach badawczych na świecie opracowano programy komputerowe pozwalające obliczyć parametry spalania i detonacji materiałów i mieszanin wybuchowych, to dostęp do nich jest często utrudniony. Tymczasem pojawiły się normy europejskie, implementowane również w Polsce [2-3], w których zaleca się wyznaczanie parametrów wybuchu i spalania według procedur oblicze-

niowych wykorzystujących metody obliczeń termodynamicznych. Jednocześnie proponuje się, aby stosować te procedury w istniejących lub własnych kodach numerycznych. W prezentowanej pracy podjęto próbę opracowania własnego programu obliczeniowego, który mógłby być stosowany z powodzeniem przez użytkownika nie mającego posiadającego ani wiedzy teoretycznej, ani doświadczenia w wykonywaniu numerycznych obliczeń termochemicznych z dziedziny spalania i wybuchu. Wprawdzie program ten może być wykorzystywany wyłącznie do obliczania parametrów gazowych mieszanin wybuchowych oraz przy pewnych ograniczeniach aerozoli i pyłów, to zastosowane w nim metody i procedury numeryczne mogą być łatwo rozszerzone w celu uwzględnienia równań stanu opisujących rzeczywiste właściwości fizyczne składników reagującego układu.

2. Sformułowanie problemu

Zgodnie z regułą Duhema stan termodynamiczny układu jest jednoznacznie określony jeżeli znane są ilości każdego składnika oraz dodatkowo dwa parametry termodynamiczne. Określenie składu równowagowego mieszaniny zgodnie z powyższą regułą dla zadanych warunków związane jest ze znalezieniem minimum funkcji odpowiedniego potencjału termodynamicznego. W warunkach stałego ciśnienia i temperatury potencjałem tym jest entalpia swobodna (energia Gibbsa), dla stałej objętości i temperatury energia swobodna (energia Helmholtza). Należy jednak zaznaczyć, że wykonanie odpowiednich przekształceń na podstawie równania stanu substancji umożliwia zastosowanie różnych potencjałów do obliczenia składu równowagowego przy zadanych parametrach termodynamicznych.

Jako potencjał termodynamiczny, względem którego określany jest skład równowagowy dla zadanych parametrów, wybierzemy entalpię swobodną. Wyrażenie na energię Gibbsa mieszaniny idealnych składników ma następującą postać

$$G(T, p) = \sum_{i=1}^{N_g} n_i (\mu_i^0 + RT \ln x_i \frac{p}{p^0}) + \sum_{i=N+1}^{N_c} n_i \mu_i^0, \quad (1)$$

gdzie n_i , x_i oraz μ_i^0 oznaczają odpowiednio ilość moli, ułamek molowy i potencjał chemiczny składnika i , R jest uniwersalną stałą gazową, T temperaturą absolutną, p ciśnieniem, p^0 ciśnieniem standardowym, N_g ilością składników gazowych, N_c całkowitą ilością składników mieszaniny.

Potencjał chemiczny (energię Gibbsa) składnika w temperaturze T opisuje następujące wyrażenie

$$\mu^0 = H_T^0 - T \cdot S_T^0, \quad (2)$$

gdzie H_T^0 , S_T^0 odpowiednio entalpia i entropia składnika w temperaturze T .

Warunkiem ograniczającym zakres poszukiwań minimum entalpii swobodnej (warunek brzegowy) jest prawo zachowania masy. Prawo to odniesione do ilości moli poszczególnych substancji można przedstawić w postaci

$$b_j = \sum_i a_{ij} n_i, \quad (3)$$

gdzie b_j — ilość moli atomów pierwiastka j w mieszaninie ($j = 1, 2, \dots, m$; m stanowi liczbę pierwiastków w mieszaninie), zaś a_{ij} to ilość atomów pierwiastka j w związku i .

Przy zadanych parametrach p i T , z warunku minimalizacji energii Gibbsa (1) przy ograniczeniu (3), można w jednoznaczny sposób wyznaczyć równowagowy skład mieszaniny reagującej ($n_i, i = 1, \dots, N_c$). Przyjmujemy, że standardowe funkcje termodynamiczne dla substancji wchodzących w skład badanej mieszaniny są obliczane z zależności pojemności cieplnej pod stałym ciśnieniem (C_p) od temperatury przedstawionej w postaci wielomianu

$$C_p = R(C_1 + C_2\theta + C_3\theta^2 + C_4\theta^3 + C_5\theta^{-1} + C_6\theta^{-2} + C_7\theta^{-3}), \quad (4)$$

gdzie C_1, C_2, \dots, C_7 to stałe liczbowe, $\theta = T/1000$. Podstawiając (4) do wzorów określających entalpię i entropię w danej temperaturze

$$H_T^0 = \Delta H_{(298,15)}^0 + \int_{298,15}^T C_p dT,$$

$$S_T^0 = \Delta S_{(298,15)}^0 + \int_{298,15}^T C_p d \ln T,$$

uzyskujemy następujące wyrażenia:

$$H_T^0 = RT \left(C_1 + \frac{C_2\theta}{2} + \frac{C_3\theta^2}{3} + \frac{C_4\theta^4}{4} + \frac{C_5 \ln \theta}{\theta} - C_6\theta^{-2} - \frac{C_7\theta^{-3}}{2} \right) + C_8$$

$$S_T^0 = R \left(C_1 \ln \theta + C_2\theta + \frac{C_3\theta^2}{2} + \frac{C_4\theta^3}{3} - C_5\theta^{-1} - \frac{C_6\theta^{-2}}{2} - \frac{C_7\theta^{-3}}{3} \right) + C_9,$$

gdzie

$$C_8 = \Delta H_{(298,15)}^0 - RT \left(C_1 + \frac{C_2\theta_0}{2} + \frac{C_3\theta_0^2}{3} + \frac{C_4\theta_0^3}{4} + \frac{C_5 \ln \theta_0}{\theta_0} - C_6\theta_0^{-2} - \frac{C_7\theta_0^{-3}}{2} \right),$$

$$C_9 = \Delta S_{(298,15)}^0 - R \left(C_1 \ln \theta_0 + C_2\theta_0 + \frac{C_3\theta_0^2}{2} + \frac{C_4\theta_0^3}{3} - C_5\theta_0^{-1} - \frac{C_6\theta_0^{-2}}{2} - \frac{C_7\theta_0^{-3}}{3} \right),$$

$\Delta H_{(298,15)}^0$ to entalpia tworzenia substancji w temperaturze 298,15K pod ciśnieniem normalnym, $\Delta S_{(298,15)}^0$ jest entropią tworzenia substancji w temperaturze 298,15 K pod ciśnieniem normalnym.

Powyższe równania i związki stanowią podstawę metody pozwalającej na określenie równowagowego stanu układu przy zadanych p, T lub innej pary parametrów po ich obliczeniu zgodnie z równaniem stanu. Możliwe jest również określenie składu nierównowagowego mieszaniny poprzez narzucenie ilości moli jednego lub wielu składników. Sposób wyznaczania równowagowego składu mieszaniny opisano w następnym punkcie pracy. Dodatkowe warunki umożliwiają również określenie parametrów stanu reagującej mieszaniny w zadanym procesie fizycznym, na przykład stacjonarnego spalania czy detonacji. Warunki te wynikają z ogólnych praw zachowania zastosowanych do danego procesu.

Dla wybuchu w stałej objętości warunkiem, jaki musi spełniać układ jest stałość energii wewnętrznej. Dla zadanej objętości nieznanym parametrem jest temperatura. Obliczenia ograniczają się do poszukiwania takiej temperatury i takiego składu produktów, przy których spełniona jest zasada zachowania energii wewnętrznej układu, a potencjał termodynamiczny osiąga minimum.

W przypadku adiabatycznego spalania entalpia układu przed i po przemianie powinna pozostać stała. Dla zadanego ciśnienia, podobnie jak dla wybuchu w stałej objętości, obliczenia polegają na poszukiwaniu minimum potencjału termodynamicznego.

Do określenia parametrów detonacji wykorzystuje się związki dla idealnej detonacji. Z prawa zachowania masy i pędu uzyskuje się zależność łączącą prędkość detonacji z ciśnieniem i objętością właściwą na froncie fali detonacyjnej (prosta Rayleigh'a)

$$\frac{D^2}{v_1^2} = - \frac{p_2 - p_1}{v_2 - v_1}, \quad (5)$$

gdzie p_1, v_1 to ciśnienie i objętość właściwa mieszaniny wyjściowej, p_2, v_2 to ciśnienie i objętość właściwa reagującej mieszaniny na froncie fali zaś D jest prędkością propagacji fali. Związek (5) uzupełnia równanie adiabaty detonacyjnej łączącej p_2 i v_2 (zasada zachowania energii). Zgodnie z hipotezą Chapmana-Jougueta stacjonarnej detonacji odpowiadają parametry stanu w punkcie styczności prostej Rayleigh'a do adiabaty detonacyjnej. W punkcie tym prędkość detonacji D jako funkcja p_2 osiąga wartość minimalną. Warunek ten wykorzystywany jest do wyznaczenia ciśnienia detonacji i zestawu produktów reakcji odpowiadającego minimum potencjału termodynamicznego. Po określeniu parametrów p_2 i v_2 pozostałe parametry detonacji określone są na podstawie znanych relacji obowiązujących w punkcie Chapmana-Jougueta.

Po wyznaczeniu stanu równowagowego dla danego procesu fizycznego można wyznaczyć wykładnik adiabaty produktów reakcji z zależności:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_p - R}, \quad (6)$$

gdzie c_p jest średnim molowym ciepłem właściwym pod stałym ciśnieniem dla produktów gazowych. Wartość tego wykładnika może być wykorzystywana w procesie modelowaniu zjawisk gazodynamicznych w produktach reakcji (propagacja fal rozprężania czy fal uderzeniowych).

3. Metoda rozwiązania

Metodę znalezienia zestawu reagujących składników odpowiadającego minimum funkcji (1) z warunkiem (3) omówiono szczegółowo w pracy [1]. Po rozwinięciu równania (1) w szereg Taylora i zastosowaniu metody mnożników Lagrange'a uzyskuje się następujący układ równań liniowych

$$\left[c_i + \ln \frac{n_i}{n} \right] + \left[\frac{\Delta_i}{n_i} - \frac{\bar{\Delta}}{n} \right] + \sum_j a_{ij} \lambda_j = 0 \quad \text{dla } i = 1, 2, \dots, N_g, \quad (7)$$

$$\left(\frac{G^0}{RT} \right)_i + \sum_j a_{ij} \lambda_j = 0 \quad \text{dla } i = N_g + 1, \dots, N_c, \quad (8)$$

gdzie $\Delta_i = n'_i - n_i$, n_i jest początkową ilością moli składnika i , n'_i ilością moli składnika i po rozwiązaniu układu zaś λ_j to mnożnik Lagrange'a ($j = 1, 2, \dots, m$). Układ równań liniowych (7)-(8) i (3) można przedstawić w postaci macierzowej:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{X} = \mathbf{B}, \tag{9}$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{1}{n_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{n} & a_{1,1} & \cdots & a_{m,1} \\ 0 & \frac{1}{n_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{n} & a_{1,2} & \cdots & a_{m,2} \\ 0 & 0 & \ddots & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{n} & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{n_{N_g}} & 0 & 0 & -\frac{1}{n} & a_{1,N_g} & \cdots & a_{m,N_g} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{1,N_c} & \cdots & a_{m,N_c} \\ a_{1,1} & a_{1,2} & \cdots & a_{1,N_g} & \cdots & a_{1,N_c} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_{m,1} & a_{m,2} & \cdots & a_{m,N_g} & \cdots & a_{m,N_c} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & \cdots & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} -\left(c_1 + \ln \frac{n_1}{n}\right) \\ -\left(c_2 + \ln \frac{n_2}{n}\right) \\ \vdots \\ -\left(c_N + \ln \frac{n_{N_g}}{n}\right) \\ \frac{G_1^0}{RT} \\ \vdots \\ \frac{G_{N_c}^0}{RT} \\ \bar{b}_1 \\ \vdots \\ b_j \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{X} = \left[n'_1, n'_2, \dots, n'_{N_c}, \bar{n}', \lambda_1, \dots, \lambda_m \right].$$

Do rozwiązania układu równań (8) zastosowano procedurę iteracyjną. Ponieważ zestaw ilości moli poszczególnych składników do kolejnej iteracji musi być dodatni, a uzyskane rozwiązanie układu równań może nie spełniać tego warunku, konieczny jest wybór odpowiedniego zestawu. Jednocześnie nowe przybliżenie powinno przesuwac układ w kierunku rozwiązania odpowiadającego minimum globalnemu. W celu wyznaczenia nowego zestawu ilości moli wykorzystano omówioną w pracy [1] metodę najszybszego spadku. Można ją krótko opisać w następujący sposób. Po obliczeniu nowych wartości n'_i dla wartości wejściowych n_i , oblicza się ich różnicę Δ_i . Różnica ta wskazuje preferowany kierunek spadku (antygradientu funkcji). Punktem startu do kolejnej iteracji będą wartości przesunięte o $\alpha\Delta_i$ w stosunku do n_i . Wartość α wybierana jest w taki sposób, aby ilości moli wszystkich składników były dodatnie oraz aby spełniony był warunek [1]:

$$\sum_{i=1}^{N_g} \Delta_i \left\{ c_i + \ln \frac{n_i + \alpha \Delta_i}{n + \alpha \Delta} \right\} + \sum_{i=N_g+1}^{N_g} \left(\frac{G^0}{RT} \right)_i \Delta_i < 0.$$

Metoda minimalizacji energii Gibbsa należy do grupy metod, w których określenie właściwych parametrów przemiany zależy od poprawnego przewidzenia składu mieszaniny równowagowej. Jednym ze sposobów jest umożliwienie użytkownikowi doboru zestawu końcowego z grupy potencjalnych produktów. Jednakże w przypadku dużej listy możliwych produktów reakcji dokonanie właściwego wyboru jest trudne i zawsze istnieje ryzyko dobrania złego składu i nieznaalezienia globalnego minimum energii Gibbsa. W prezentowanym programie, oprócz możliwości doboru własnego zestawu produktów, wprowadzono algorytm, który przewiduje różne składy mieszaniny równowagowej i wybiera skład końcowy odpowiadający najmniejszej energii Gibbsa.

4. Opis programu

Program ZMWI pozwala na obliczenie składu mieszaniny substancji biorących udział w przemianach chemicznych i termodynamicznych. Program umożliwia wykonanie obliczeń dla następujących przypadków:

- stan układu dla określonego punktu ciśnienia i temperatury (p, T) lub objętości i temperatury (v, T),
- przemiana wzdłuż izolinii (izobara, izochora, izoterma, izentroa) dla określonego drugiego parametru termodynamicznego,
- wybuch w stałej objętości,
- spalanie pod stałym ciśnieniem,
- detonacja.

Jak wcześniej stwierdzono, do opisu właściwości fizycznych gazów zastosowano równanie stanu gazu doskonałego. Założono, że fazy skondensowane pozostają

nieściśliwe, a ich objętość właściwa jest pomijalnie mała w porównaniu do objętości fazy gazowej. Z powodu takich założeń program dedykowany jest do obliczeń parametrów mieszanin gazowych bądź mieszanin gazowych zawierających rozpylone cząstki stałe lub krople cieczy.

Program został napisany w języku Visual Basic 2005 w wykorzystaniem platformy Microsoft Visual Studio. Każdy wariant obliczeń ma swoje własne okno, w którym użytkownik wprowadza dane niezbędne do dokonania obliczeń. Na rysunku 1 przedstawiono jedno z okien służące do obliczeń stanu równowagowego mieszaniny substancji dla punktu ciśnienie–temperatura (p , T).

Okno zawiera następujące sekcje:

The screenshot shows a software window titled "Mieszana" with several sections:

- Warunki PT (Conditions):** Temperature (Temperatura) set to 3000, Pressure (Ciśnienie) set to 12.
- Sposób liczenia równowagi (Equilibrium Calculation Method):** Radio buttons for "Optymalizacja składu" (selected), "Skład z listy", "Mała", and "Duża".
- Baza (Database):** Radio buttons for "Mała" and "Duża" (selected).
- Własne zawartości moli (Custom Molar Fractions):** A checkbox for "Wprowadź" (checked) and a "Wprowadź" button.
- Podaj możliwe produkty (Specify possible products):** A button labeled "Policz skład równowagowy" (Calculate equilibrium composition).
- Substraty (Substrates):**
 - "Dodaj Substrat" (Add Substrate) section with a dropdown for "Wybierz Substrat" (set to O2) and "Stan skupienia" (set to GAS).
 - Buttons for "gramy" and "mole" (selected).
 - A "Dodaj" button.
 - A table with columns: Nazwa, Stan skupienia, Ilość moli. It contains: H2 (GAS, 2) and O2 (GAS, 1).
 - "Usuń wybrany substrat" button.
- Produkty (Products):**
 - A table with columns: Nazwa, Stan skupienia, G/RT. It lists various chemical species like H, H2, O, H2O, H2O2, O3, H2O with their respective states and values.
 - "Usuń wybrany produkt" button.

Rys. 1. Przykład okna z danymi wejściowymi

Warunki — sekcja, w której wprowadza się parametry, dla których mają być wykonane obliczenia.

Substraty — wprowadzenie danych substancji biorących udział w przemianie termo-chemicznej.

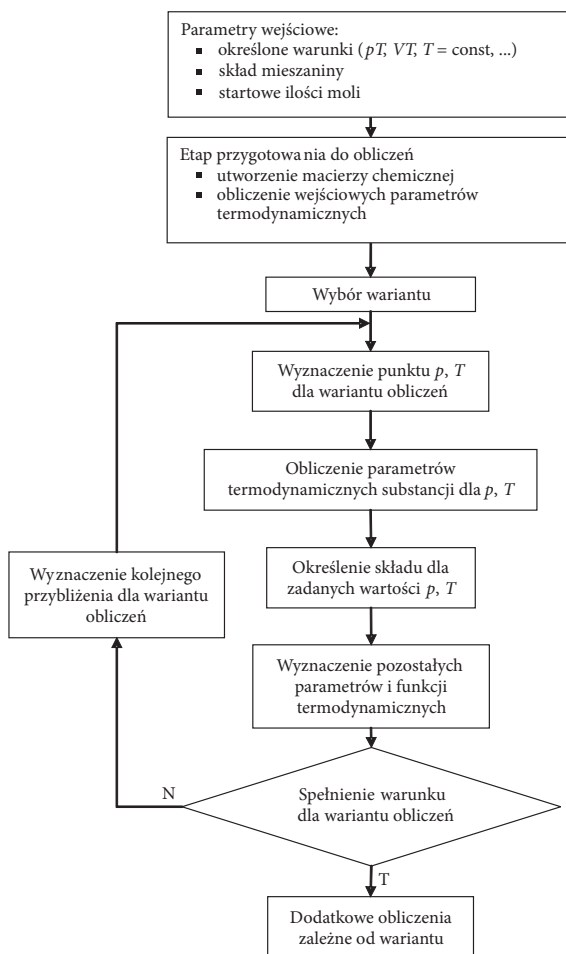
Produkty — lista potencjalnych produktów wyselekcjonowanych z bazy danych. Użytkownik sam dokonuje wyboru produktów.

Sposób liczenia równowagi — opcja ta określa czy dla listy w sekcji „Produkty” ma zostać użyte narzędzie optymalizacji składu czy nie. W przypadku wyboru opcji „Optymalizacja składu” zastosowane zostaną odpowiednie procedury w programie i wyznaczony zostanie skład mieszaniny odpowiadający minimum energii Gibbsa przy założeniu obecności niektórych substancji z listy. Narzędzie optymalizacji pozwala na określenie, które substancje spośród przewidywanych rzeczywiście znajdują się w mieszaninie równowagowej. Opcja „Skład z listy” powoduje bezpośrednie obliczenie równowagi dla podanych substancji bez optymalizacji składu.

Baza — baza danych dla substratów podzielona została na dwa zestawy: bazę małą i dużą. Baza mała uwzględnia najczęściej występujące trwałe produkty przemian wysokoenergetycznych, baza duża obejmuje substancje zawarte w bazie małej oraz dodatkowy zestaw substancji nietrwałych, takich jak rodniki, przejściowe produkty przemian.

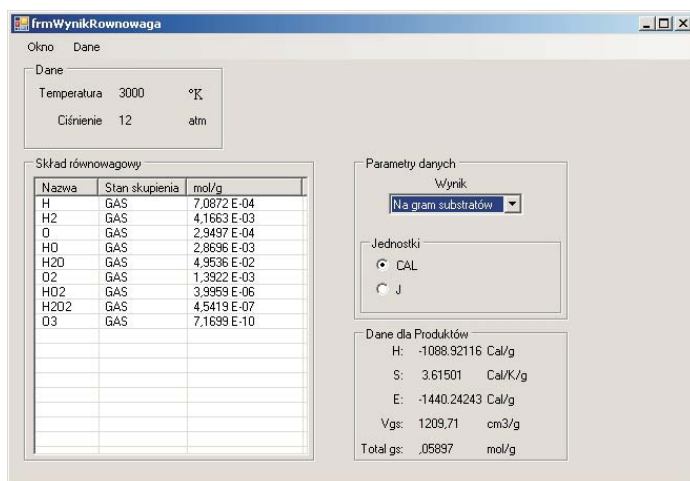
Własne zawartości moli — w metodach obliczeń termochemicznych istotna jest możliwość określenia takiego punktu początkowego, aby obliczenia były szybko zbieżne. Program zawiera kilka procedur wewnętrznych, dzięki którym możliwy jest dobór punktu startowego. Jeśli jednak użytkownik pragnie sam zdefiniować punkt startowy, może skorzystać z tej opcji i wprowadzić początkowe ilości moli produktów.

Uproszczony schemat działania programu przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Uproszczony schemat działania programu obliczeniowego

Przykładowe okno z wynikami obliczeń wykonanych dla gazu piorunującego przedstawiono na rysunku 3. Okno zawiera sekcję „Dane” przedstawiającą punkt, dla którego miały zostać wykonane obliczenia. W sekcji „Skład równowagowy” przedstawiono listę produktów wraz z równowagowymi wartościami ilości moli. W sekcji „Dane dla produktów” podawane są wartości entalpii (H), entropii (S), energii wewnętrznej (E), objętości składników gazowych (V_{gs}) i ilości produktów gazowych ($Total\ gs$) odniesione do jednostki mieszaniny wejściowej, przy czym jednostkę tę (gram lub mol) określa użytkownik.



Rys. 3. Przykładowe okno z danymi wyjściowymi

5. Równowagowe i nierównowagowe obliczenia termodynamiczne

Jak wspomniano wcześniej, program pozwala na obliczenie parametrów dla zadanych punktów p, T lub V, T . Obliczenia mogą być prowadzone w reżimie równowagowym (aktywności chemicznej wszystkich składników), a także nierównowagowym (część składników nie bierze udziału w reakcji). W tabelach 1 i 2 porównano wyniki uzyskane z programu ZMWI oraz z programu CHEETAH [4] dla mieszaniny zawierającej po dwa mole tlenu, wodoru, pyłu węglowego i pyłu aluminiowego. Dane termodynamiczne dla produktów reakcji oraz ich liczba były w obu kodach identyczne. Mieszaninę zawierającą składniki stałe wybrano, ponieważ dla mieszanin gazowych wyniki obliczeń otrzymane z obu programów są prawie identyczne. Założono pełne przereagowanie substancji. Obliczenia wykonano dla punktu $p = 25\text{ atm}$ i $T = 3000\text{ K}$. Podane ilości moli odnoszą się do jednego mola mieszaniny wejściowej. Z tabeli 2 wynika, że największa różnica między ilościa-

mi moli obliczonymi za pomocą obu programów wynosi ok. 1,6% dla substancji o ilościach moli rzędu 10^{-12} .

TABELA 1

Porównanie wartości parametrów i funkcji termodynamicznych uzyskanych z obliczeń równowagowych wykonanych za pomocą kodów ZMWI oraz CHEETAH

Ciśnienie	Objętość	Temperatura	Entalpia	Energia	Entropia	Objętość produktów gazowych	Program
[atm]	[cm ³ /g]	[K]	[cal/g]	[cal/g]	[cal/K/g]	[cm ³ /g]	
25	308,45	3000	-660,41	-847	2,01	308,45	ZMWI
25	308,73	3000	-657,27	-844	2,08	308,59	CHEETAH

TABELA 2

Porównanie składów produktów reakcji uzyskanych z obliczeń równowagowych wykonanych za pomocą kodów ZMWI oraz CHEETAH

Substancja	Stan skupienia	Ilości moli	
		CHEETAH	ZMWI
CO	GAS	2,50E-01	2,50E-01
H ₂	GAS	2,41E-01	2,42E-01
AL ₂ O ₃	SOLID	6,72E-02	6,74E-02
AL ₂ O	GAS	4,69E-02	4,72E-02
AL	GAS	1,69E-02	1,69E-02
H	GAS	1,17E-02	1,16E-02
ALH	GAS	3,59E-03	3,57E-03
H ₂ O	GAS	4,60E-04	4,62E-04
ALO	GAS	1,26E-04	1,26E-04
AL ₂	GAS	1,19E-04	1,18E-04
CO ₂	GAS	6,52E-05	6,53E-05
C ₂ H ₂	GAS	4,36E-05	4,25E-05
AL ₂ O ₂	GAS	2,00E-05	2,02E-05
CHO	GAS	9,79E-06	9,72E-06
CH ₃	GAS	8,64E-06	8,51E-06
CH ₄	GAS	7,92E-06	7,78E-06
HO	GAS	7,56E-06	7,57E-06
ALHO ₂	GAS	4,87E-06	4,91E-06

W tabelach 3 i 4 przedstawiono zestawienie wyników obliczeń nierównowagowych dla mieszaniny zawierającej po dwa mole tlenu, wodoru, pyłu węglowego, pyłu aluminiowego oraz dwu moli inercyjnego chemicznie pyłu aluminiowego, który nie brał udziału w reakcji, ale pozostawał w równowadze termicznej z pozostałymi składnikami. Obliczenia wykonano dla punktu $p = 25$ atm i $T = 3000$ K.

TABELA 3

Porównanie wartości parametrów i funkcji termodynamicznych uzyskanych z obliczeń nierównowagowych wykonanych za pomocą kodów ZMWI oraz CHEETAH

Ciśnienie	Objętość	Temperatura	Entalpia	Energia	Entropia	Objętość produktów gazowych	Program
[atm]	[cm ³ /g]	[K]	[cal/g]	[cal/g]	[cal/K/g]	[cm ³ /g]	
25	239,27	3000	7,07	-137,7	1,82	239,27	ZMWI
25	239,52	3000	9,37	-137,7	1,88	239,32	CHEETAH

TABELA 4

Porównanie składów produktów reakcji uzyskanych z obliczeń nierównowagowych wykonanych za pomocą kodów ZMWI oraz CHEETAH

Substancja	Stan skupienia	Ilości moli	
		CHEETAH	ZMWI
CO	GAS	2,00E-01	2,00E-01
H ₂	GAS	1,93E-01	1,93E-01
AL Inert	SOLID	1,72E-01	1,72E-01
AL ₂ O ₃	LIQUID	5,38E-02	5,39E-02
AL ₂ O	GAS	3,75E-02	3,77E-02
AL Inert	GAS	2,82E-02	2,83E-02
AL	GAS	1,37E-02	1,37E-02
H	GAS	9,60E-03	9,60E-03
ALH	GAS	2,82E-03	2,81E-03
H ₂ O	GAS	3,79E-04	3,81E-04
ALO	GAS	1,06E-04	1,06E-04
AL ₂	GAS	9,20E-05	9,14E-05
CO ₂	GAS	5,38E-05	5,39E-05
C ₂ H ₂	GAS	2,89E-05	2,83E-05
AL ₂ O ₂	GAS	1,65E-05	1,66E-05
CHO	GAS	7,60E-06	7,54E-06
HO	GAS	6,43E-06	6,44E-06
CH ₃	GAS	6,12E-06	6,02E-06

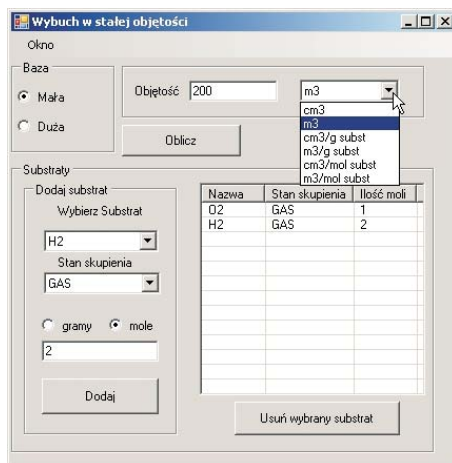
Podobnie jak w przypadku obliczeń równowagowych różnice w obliczonych wartościach ilości moli są stosunkowo małe, jednakże można zauważyć, że wartości entalpii, entropii wykazują większe różnice niż w przypadku obliczeń równowagowych. Różnice te spowodowane są innymi metodami obliczania składu końcowego zastosowanymi w obu programach. W przypadku obliczeń nierównowagowych są one bardziej widoczne, ale można przyjąć, że pozostają w dobrej zgodności.

6. Przykłady obliczeń dla mieszanin gazów i pyłów

6.1. Wybuch w stałej objętości

Na podstawie wprowadzonej objętości oraz składu mieszaniny wejściowej program oblicza parametry wybuchu w stałej objętości. W tym przypadku użytkownik nie ma możliwości wyboru produktów przemiany, gdyż do obliczeń program wybiera wszystkie możliwe produkty z bazy. Okno podzielone jest na sekcje: „Substraty”, „Baza” oraz „Objętość”. W sekcji „Objętość” użytkownik ma możliwość wprowadzenia objętości całkowitej mieszaniny lub objętości właściwej. Na rysunku 4 przedstawiono okno dla tego wariantu obliczeń wraz z przykładową mieszaniną.

W tabelach 5 i 6 przedstawiono wyniki obliczeń równowagowych dla mieszaniny zawierającej po dwa mole tlenu, wodoru, pyłu węglowego i pyłu aluminiowego. Obliczenia wykonano dla objętości $200 \text{ cm}^3/\text{g}$ materiału wejściowego.



Rys. 4. Okno dialogowe dla wybuchu w stałej objętości

TABELA 5

Porównanie wartości parametrów i funkcji termodynamicznych uzyskanych z kodów ZMWI oraz CHEETAH dla wybuchu w stałej objętości (obliczenia równowagowe)

Ciśnienie	Objętość	Temperatura	Entalpia	Energia	Entropia	Objętość produktów gazowych	Program
[atm]	[cm ³ /g]	[K]	[cal/g]	[cal/g]	[cal/K/g]	[cm ³ /g]	
58,2	200	4090	265,66	0	2,18	200	ZMWI
58,2	200	4083	265,49	0	2,28	200	CHEETAH

TABELA 6

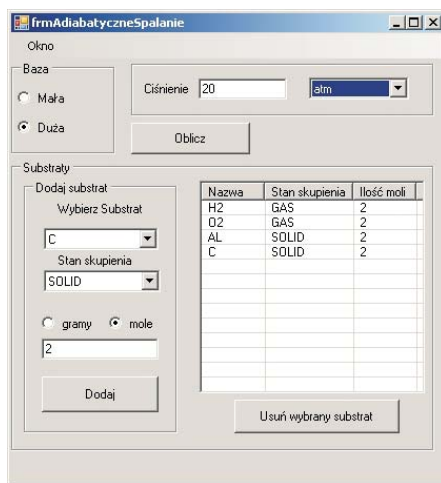
Porównanie składów produktów reakcji uzyskanych z kodów ZMWI oraz CHEETAH dla wybuchu w stałej objętości (obliczenia równowagowe)

Substancja	Stan skupienia	Ilości moli	
		CHEETAH	ZMWI
CO	GAS	2,48E-01	2,48E-01
H ₂	GAS	1,88E-01	1,89E-01
H	GAS	8,25E-02	8,38E-02
AL ₂ O ₃	LIQUID	5,68E-02	5,77E-02
AL ₂ O	GAS	4,15E-02	4,24E-02
AL	GAS	3,25E-02	3,30E-02
H ₂ O	GAS	1,38E-02	1,41E-02
ALO	GAS	9,44E-03	9,73E-03
ALH	GAS	4,05E-03	4,11E-03
HO	GAS	3,79E-03	3,92E-03
CO ₂	GAS	2,09E-03	2,12E-03
O	GAS	9,25E-04	9,63E-04
ALHO ₂	GAS	9,12E-04	9,45E-04
AL ₂ O ₂	GAS	7,65E-04	7,93E-04
AL ₂	GAS	1,46E-04	1,49E-04
CHO	GAS	6,42E-05	6,45E-05
O ₂	GAS	2,60E-05	2,74E-05
ALO ₂	GAS	2,35E-05	2,47E-05

Z przedstawionych danych wynika, że różnice pomiędzy wartościami obliczonymi w obu programach są pomijalnie małe.

6.2. Spalanie adiabatyczne

Na podstawie wprowadzonej wartości ciśnienia oraz składu mieszaniny wejściowej program oblicza parametry adiabatycznego spalania. Okno podzielone jest na sekcje: „Substraty”, „Baza” oraz „Ciśnienie”. W sekcji „Ciśnienie” użytkownik ma możliwość wprowadzenia ciśnienia całkowitego mieszaniny. Na rysunku 5 przedstawiono okno dla tego wariantu obliczeń wraz z przykładową mieszaniną.



Rys. 5. Okno dialogowe dla adiabatycznego spalania

W tabelach 7 i 8 przedstawiono wyniki obliczeń równowagowych dla mieszaniny zawierającej po dwa mole tlenu, wodoru, pyłu węglowego i pyłu aluminiowego. Obliczenia wykonano dla ciśnienia 1 atm.

TABELA 7

Porównanie wartości parametrów i funkcji termodynamicznych uzyskanych z kodów ZMWI oraz CHEETAH dla spalania adiabatycznego

Ciśnienie	Objętość	Temperatura	Entalpia	Energia	Entropia	Objętość produktów gazowych	Program
[atm]	[cm ³ /g]	[K]	[cal/g]	[cal/g]	[cal/K/g]	[cm ³ /g]	
1	9713,1	3310	0	-220,59	2,38	9713,08	ZMWI
1	9701,4	3308	0	-217,78	2,49	9701,30	CHEETAH

TABELA 8

Porównanie składów produktów reakcji uzyskanych z kodów ZMWI oraz CHEETAH dla spalania adiabatycznego

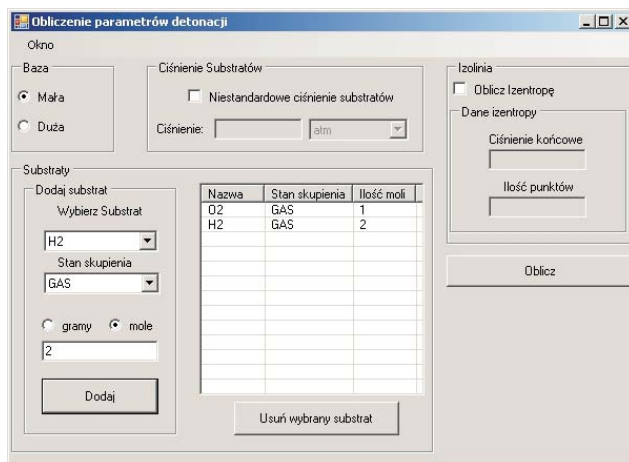
Substancja	Stan skupienia	Ilości moli	
		CHEETAH	ZMWI
CO	GAS	2,484E-01	2,484E-01
H ₂	GAS	1,750E-01	1,757E-01
H	GAS	1,250E-01	1,263E-01
AL ₂ O ₃	LIQUID	6,272E-02	6,339E-02
AL ₂ O	GAS	3,450E-02	3,508E-02
AL	GAS	4,184E-02	4,221E-02
H ₂ O	GAS	8,821E-03	8,973E-03
ALO	GAS	8,215E-03	8,397E-03
ALH	GAS	1,078E-03	1,082E-03
HO	GAS	2,666E-03	2,731E-03
CO ₂	GAS	1,599E-03	1,617E-03
O	GAS	1,117E-03	1,150E-03
ALHO ₂	GAS	4,724E-04	4,870E-04
AL ₂ O ₂	GAS	4,043E-04	4,168E-04
AL ₂	GAS	1,337E-05	1,348E-05
O ₂	GAS	2,203E-05	2,298E-05
CHO	GAS	2,758E-06	2,756E-06
ALO ₂	GAS	7,025E-06	7,300E-06

Z tabel 7 oraz 8 wynika, że wyniki obliczeń za pomocą obu programów pozostają w dobrej zgodności.

6.3. Parametry detonacji

W przypadku wykonywania obliczeń parametrów detonacji, okno podzielono na sekcje: „Substraty”, „Baza”, „Ciśnienie substratów”, „Izolonia”. Sekcja „Ciśnienie substratów” pozwala na wprowadzenie początkowego ciśnienia substratów, jeśli jest ono różne od ciśnienia atmosferycznego. „Izolonia” zawiera opcję obliczenia izentropy rozprężania produktów detonacji wychodzącej z punktu Chapmana-Jougueta. W sekcji tej podaje się wartość ciśnienia, do jakiego ma być obliczana izentropa, oraz liczbę punktów, w których mają być wykonane obliczenia. Na rysunku 6 pokazano okno dla tego wariantu obliczeń.

W tabelach 9-11 przedstawiono wyniki obliczeń równowagowych dla mieszaniny zawierającej po dwa mole tlenu, wodoru, pyłu węglowego i pyłu aluminiowego.



Rys. 6. Okno dialogowe dla obliczeń parametrów detonacji

TABELA 9

Porównanie wartości parametrów detonacji uzyskanych z kodów ZMWI oraz CHEETAH

Prędkość detonacji	Prędkość masowa	Prędkość dźwięku	Program
[m/s]	[m/s]	[m/s]	
2174	1005	1167	ZMWI
2173	1008	1165	CHEETAH

TABELA 10

Porównanie wartości parametrów i funkcji stanu w warunkach detonacji uzyskanych z kodów ZMWI oraz CHEETAH

Ciśnienie	Objętość	Temperatura	Entalpia	Energia	Entropia	Objętość produktów gazowych	Program
[atm]	[cm ³ /g]	[K]	[cal/g]	[cal/g]	[cal/K/g]	[cm ³ /g]	
33,2	359,14	4065	394,5	105,32	2,24	359,14	ZMWI
33,2	359,87	4064	402,9	128,67	2,35	359,74	CHEETAH

TABELA 11

Porównanie ilości moli produktów detonacji uzyskanych z kodów ZMWI oraz CHEETAH

Substancja	Stan skupienia	Ilości moli	
		CHEETAH	ZMWI
CO	GAS	2,47E-01	2,47E-01
H ₂	GAS	1,74E-01	1,76E-01
H	GAS	1,03E-01	1,04E-01
AL ₂ O ₃	LIQUID	5,27E-02	5,39E-02
AL ₂ O	GAS	4,10E-02	4,20E-02
AL	GAS	3,69E-02	3,73E-02
H ₂ O	GAS	1,65E-02	1,66E-02
ALO	GAS	1,38E-02	1,39E-02
HO	GAS	6,07E-03	6,12E-03
ALH	GAS	3,32E-03	3,37E-03
CO ₂	GAS	2,69E-03	2,69E-03
O	GAS	2,01E-03	2,01E-03
ALHO ₂	GAS	1,28E-03	1,30E-03
AL ₂ O ₂	GAS	9,72E-04	9,94E-04
AL ₂	GAS	1,06E-04	1,08E-04
O ₂	GAS	7,26E-05	7,29E-05
CHO	GAS	4,48E-05	4,49E-05
ALO ₂	GAS	4,36E-05	4,42E-05

Tak jak w poprzednich przypadkach różnice pomiędzy wartościami obliczonymi dla obu programów pozostają małe (poniżej 3%). Wykonano również obliczenia izentropy rozprężania od ciśnienia w punkcie C-J do ciśnienia atmosferycznego. Wyniki obliczeń przedstawione na płaszczyźnie (p, V) praktycznie pokrywają się.

7. Porównanie wyników modelowania z danymi eksperymentalnymi

7.1. Parametry detonacji mieszanin gazowych

W pracy [5] podano zmierzone wartości prędkości i ciśnienia detonacji dla mieszanin tlenu i wodoru o różnym składzie w stalowych rurach uderzeniowych o średnicach 10 i 1,6 cm. Wyższe wartości parametrów detonacji otrzymano dla większej średnicy (mniejszy wpływ strat cieplnych do ścianki rury na proces detonacji). Obliczenia wykonano za pomocą programu ZMWI i zestawiono w tabeli 12 z danymi eksperymentalnymi dla rury uderzeniowej o średnicy 10 cm.

TABELA 12

Porównanie eksperymentalnych parametrów detonacji [5] z wartościami uzyskanymi za pomocą kodu ZMWI

Skład	Prędkość detonacji [m/s]		Ciśnienie w punkcie C-J [MPa]	
	obliczona	zmierzona	obliczone	zmierzone
$4\text{H}_2+\text{O}_2$	3398	3344	1,791	1,824
$3\text{H}_2+\text{O}_2$	3173	3156	1,863	1,864
$2\text{H}_2+\text{O}_2$	2835	2825	1,880	1,885
H_2+O_2	2317	2320	1,781	1,854
H_2+2O_2	1927	1909	1,588	1,692
H_2+3O_2	1728	1691	1,406	1,530

Z przedstawionych danych wynika, że różnice pomiędzy obliczonymi i zmierzonymi wartościami prędkości detonacji są małe (poniżej 2,2%), a nieco większe dla ciśnienia (do 8 %). Ponadto w przypadku ciśnienia detonacji wszystkie zmierzone wartości są większe od wartości teoretycznych. Należy jednak podkreślić, że w pracy [5] ciśnienie detonacji szacowano na podstawie zarejestrowanego profilu ciśnienia w fali detonacyjnej. Na profilu tym widoczny jest pik von Neumanna a po ok. 20 μs obserwuje się prawie stałe ciśnienie. Jako ciśnienie detonacji przyjmowano średnią wartość z przedziału czasowego 20-80 μs od momentu dotarcia fali detonacyjnej do czujnika.

W pracy [6] podano zmierzone prędkości dla gazu piorunującego oraz jego mieszaniny z gazem obojętnym. Dane doświadczalne i wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 13.

TABELA 13

Porównanie eksperymentalnej prędkości detonacji [6] z prędkościami uzyskanymi za pomocą kodu ZMWI

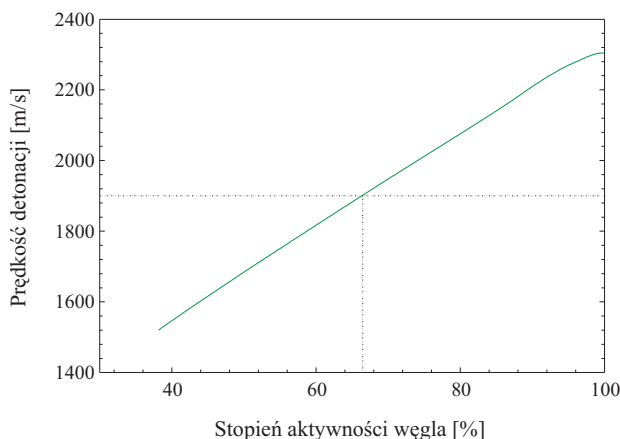
Skład	Prędkość detonacji [m/s]	
	obliczona	zmierzona
$2\text{H}_2+\text{O}_2$	2835	2819
$2\text{H}_2+\text{O}_2+1,5\text{He}$	3225	3010
$2\text{H}_2+\text{O}_2+3\text{He}$	3458	3130
$2\text{H}_2+\text{O}_2+5\text{He}$	3642	3160
$2\text{H}_2+\text{O}_2+2,82\text{He}+1,18\text{Ar}$	2645	2390
$2\text{H}_2+\text{O}_2+1,5\text{He}+1,5\text{Ar}$	2374	2330
$2\text{H}_2+\text{O}_2+1,5\text{Ar}$	2134	1950
$2\text{H}_2+\text{O}_2+3\text{Ar}$	1920	1800
$2\text{H}_2+\text{O}_2+5\text{Ar}$	1776	1700

Znaczące rozbieżności między wartościami prędkości detonacji obliczonymi a zmierzonymi pojawiają się przy obecności gazu obojętnego w mieszaninie. Obliczone prędkości są większe, co oznacza, że model idealnej detonacji może zawodzić w przypadku wprowadzania do gazu piorunującego składnika nie biorącego udziału w reakcjach. Przyczyną może być zwiększenie odległości między cząsteczkami utleniacza i paliwa, co spowalnia proces spalania wodoru w strefie reakcji chemicznych fali detonacyjnej.

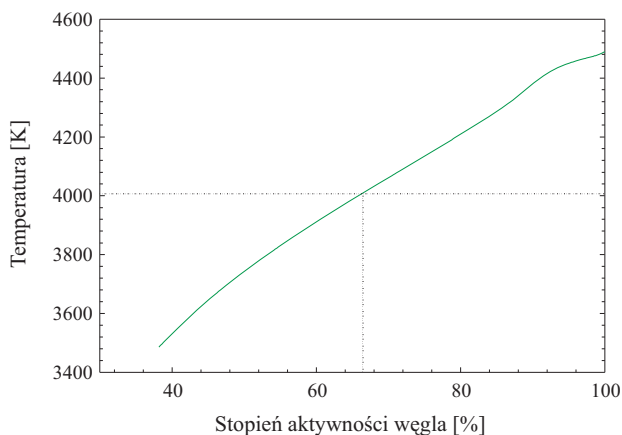
7.2. Parametry detonacji mieszanin gazów z pyłami

W pracy [7] badano zależności prędkości detonacji oraz temperatury uzyskiwanej w procesie detonacji pyłu węglowego w atmosferze tlenu. Wykonując obliczenia nierównowagowe, podjęto próbę oszacowania, jaka ilość pyłu węglowego brała udział w procesie detonacji dla wybranej mieszaniny wybuchowej (mieszanina zawierająca 1,1 kg pyłu węglowego w 1 m³ tlenu). Przyjęto, że zastosowana w pracy [7] metoda pomiar prędkości detonacji jest dokładniejsza w porównaniu z metodą pomiaru temperatury i porównanie wartości prędkości było podstawą oszacowania stopnia przereagowania pyłu węglowego. Obliczoną za pomocą programu ZMWI zależność prędkości detonacji od stopnia przereagowania pyłu węglowego przedstawiono na rysunku 7.

Dla badanej mieszaniny uzyskano w eksperymencie prędkość detonacji ok. 1900 m/s, co po odniesieniu do wykresu pokazanego na rysunku 7 wskazuje na przemianę pyłu węglowego wynoszącą ok. 66%. Oszacowana na tej podstawie teoretyczna temperatura produktów detonacji w punkcie C-J wynosi ok. 4000 K (rys. 8). Tymczasem zmierzona w pracy [7] temperatura wynosiła 2600 K. Jest więc



Rys. 7. Zależność prędkości detonacji mieszaniny pyłu węglowego i tlenu od stopnia przereagowania węgla



Rys. 8. Zależność temperatury detonacji mieszaniny pyłu węglowego i tlenu od stopnia przereagowania węgla

duża różnica między temperaturą eksperymentalną a obliczoną za pomocą kodu ZMWI. Należy jednak pamiętać, że pomiar temperatury detonacji w punkcie C-J obarczony jest dużym błędem, ponieważ przez szczelinę pirometru obserwowany jest pewien obszar produktów detonacji i mierzona jest średnia temperatura z tego obszaru. Jak pokazano w pracy [8] dla mieszaniny $C_2H_2 + O_2$ temperatura ta może zmieniać się od ok. 3300 K do ok. 4600 K przy zmianie szerokości szczeliny obserwacji fali odpowiednio od 0,3 do 0,04 mm.

8. Podsumowanie

Zaproponowano nowy program komputerowy do obliczania parametrów spalania, wybuchu i detonacji mieszanin gazowych z cząstkami stałymi (pyły, aerozole). Przedstawiono założenia modelu termodynamicznego dla idealnych mieszanin heterogenicznych, sformułowano problem oraz opisano metodę jego rozwiązania. Szczegółowo przedstawiono możliwości programu i sposób jego użytkowania. Porównano wyniki obliczeń dla spalania, wybuchu i detonacji dla mieszaniny gazowej z zawieszoną cząstkami stałymi uzyskane za pomocą proponowanego programu oraz jednego ze znanych kodów termochemicznych. Wyniki obliczeń skonfrontowano również z danymi eksperymentalnymi zaczerpniętymi w literaturze. Prezentowany program jest pierwszym krokiem w kierunku opracowania kodu do obliczania parametrów detonacji nieidealnych, heterogenicznych kompozycji wybuchowych.

Artykuł wpłynął do redakcji 13.10.2008 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w styczniu 2009 r.

LITERATURA

- [1] S. GRYS, W. A. TRZCIŃSKI, *Termodynamiczne modelowanie procesów spalania i detonacji idealnych układów heterogenicznych*, Cz. 1. Podstawy teoretyczne i przegląd modeli, Biul. WAT, 58, 2, 2009.
- [2] *Derivation of thermochemical values for interior ballistic calculation*, NATO Standardization Agreement STANAG 4400, 1993.
- [3] *Explosive for civil uses — High explosives*, Part 15: *Calculation of thermodynamic properties*, European Standard EN 13631-15, 2005.
- [4] L. E. FRIED, *CHEETAH User's Manual*, Lawrence Livermore National Laboratory, 1996.
- [5] D. H. EDWARDS, G. T. WILLIAMS, J. C. BREEZE, *Pressure and velocity measurements on detonation waves in hydrogen — oxygen mixtures*, J. Fluid. Mech., vol. 6, 1959, 497.
- [6] B. LEWIS, G. VON ELBE, *Combustion flames and explosions of gases*, New York and London, Academic Press INC, 1961.
- [7] M. WOLIŃSKI, *Modeling research on detonation of grain dust mixtures*, in: *Grain dust explosion and control — Final report*, Warsaw, 1993, 149.
- [8] R. I. SOŁOUCZIN, *Udarnyje wołny i detonacyja w gazach*, Moskwa, 1963, 143.

S. GRYS, W. A. TRZCIŃSKI

Thermodynamic modelling of combustion and detonation of ideal heterogeneous systems. Part 2. Numerical application

Abstract. The method of determination of equilibrium and non-equilibrium states of multicomponent heterogeneous systems was proposed and it was applied for calculation of combustion and detonation parameters of ideal explosive mixtures. The problem was formulated as well as the procedure of its solution and numerical code were presented. The results of calculations were compared with those obtained from existing thermochemical codes and with available experimental data.

Keywords: complex chemical systems, thermochemical equilibrium, combustion, detonation, thermochemical codes

Universal Decimal Classification: 536.46