

Формирование детонационной волны конденсации

А. В. Емельянов, А. В. Еремин¹⁾, А. А. Макеич, В. Е. Фортон

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

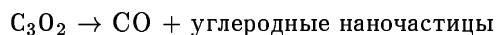
Поступила в редакцию 14 марта 2008 г.

Экспериментально наблюдалось усиление ударной волны и переход ее в детонационно-подобный режим в результате выделения энергии при конденсации сильно пересыщенного углеродного пара. Углеродный пар за фронтом ударной волны в смеси 10%С₃О₂ + 90%Ar образовывался при термическом распаде нестойкой недокси углерода С₃О₂ → С + 2СО. В результате быстрой конденсации пара в наночастицы температура смеси повышалась более чем на 500 К (от 1600–2200 К до 2200–2800 К), давление росло от 4 до 6 атм, что приводило к увеличению скорости ударной волны на 130–170 м/с. Анализ кинетики тепловыделения в данных смесях показал, что при начальных температурах выше 1800 К рост температуры, связанный с формированием частиц, происходит в течение нескольких микросекунд. Расчеты адиабат Гюгонио для начальной и конечной смесей позволяют утверждать, что в исследованных режимах течения наблюдается формирование пересжатой детонации. Показано, что при увеличении содержания С₃О₂ в смеси могут быть достигнуты условия самоподдерживающейся детонации.

PACS: 47.40.–x, 82.30.Lp

Введение. Процесс конденсации пересыщенного пара сопровождается существенным тепловыделением. Поэтому вполне правомерным является вопрос о возможности создания условий, при которых возникает детонационная волна конденсации. В литературе имеются указания на влияние процессов конденсации на процесс детонации некоторых газообразных топлив (ацетилена [1, 2], тетраметилсилана [3]), но прямых доказательств существования детонационной волны, инициируемой тепловыми эффектами конденсации, до сих пор, по-видимому, не приведено.

В работе [4] был обнаружен эффект существенно разогрева ударно-нагретой смеси при конденсации углеродного пара, образованного при распаде недокси углерода С₃О₂. Недокись углерода представляет собой весьма нестойкое летучее соединение, которое при повышении температуры до 1500–1600 К распадается на атом углерода и две молекулы СО. В смесях, содержащих всего 3% С₃О₂ в аргоне при полной трансформации:



рост температуры достигал 300 К [4]. Проведенные оценки показали, что наблюдаемое удельное тепловыделение составляет 110–120 кДж/моль и сопоставимо с горением водородо-воздушных смесей (≈ 140 кДж/моль). Важной особенностью этого процесса является то, что лимитирующей стадией процесса формирования конденсированных частиц яв-

ляется реакция образования пара, экспоненциально ускоряющаяся с ростом температуры. При этом стадия роста углеродных кластеров размером 10³–10⁴ атомов, сопровождающаяся активным тепловыделением, занимает при давлениях 3–10 атм и температурах 1800–2500 К не более 1–10 мкс [4]. Поэтому можно предполагать, что при подходящих условиях процесс энерговыделения может происходить в режиме теплового взрыва и приводить к формированию детонационной волны. Другой важной особенностью распада С₃О₂ и последующей конденсации углерода является практически полное отсутствие вторичных реакций газообразных продуктов (в системе остается лишь СО, химически инертный при $T < 4000$ К). Этот факт позволяет провести достаточно надежный анализ взаимосвязи кинетики роста кластеров и тепловыделения за ударными волнами различной интенсивности. На основании такого анализа был сделан вывод о значительном влиянии этого канала энерговыделения на структуру и динамику ударной волны с последующей трансформацией в детонационную. Однако для достоверного подтверждения возможности такого эффекта, помимо расчетных оценок, необходимы экспериментальные измерения изменения параметров ударных волн при различных концентрациях С₃О₂ и полного давления.

Целью данной работы явилось проведение исследований влияния процесса конденсации пересыщенного углеродного пара, образующегося за ударными волнами в смесях С₃О₂ + Ar, на процесс распространения ударной волны и анализ возможности возник-

¹⁾e-mail: eremin@ihed.ras.ru

новения качественно нового явления – детонационной волны конденсации.

Экспериментальные результаты. Исследования проводились в ударной трубе диаметром 70 мм. Длина секции высокого давления составляла 2.3 м, секции низкого давления – 4.5 м. Измерения проведены в отраженных ударных волнах в смеси, содержащей 10% C_3O_2 + 90% Ar. Толкающим газом служил водород. Длина пробки за отраженной ударной волной была не менее 0.5 м. Давление и температура смеси за падающими ударными волнами составляли 0.8–1 атм и 800–1100 К, при этом химическими превращениями C_3O_2 можно было пренебречь [4]. Расчетная “замороженная” температура за фронтом отраженной ударной волны лежала в диапазоне от 1600 до 2200 К, расчетное давление составляло 4–4.5 атм. В экспериментах измерялись давление и скорость отраженной ударной волны на различных расстояниях от торца трубы от 28 до 195 мм, а также абсорбционные и эмиссионные свойства смеси за ударной волной на длине волны 633 нм. На рис.1 приведены

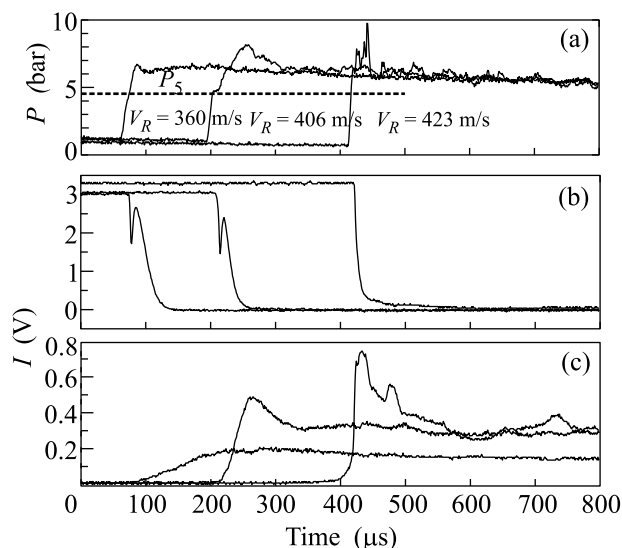


Рис.1. Осциллограммы давления (а), экстинкции (b) и излучения (с) на $\lambda = 633$ нм за отраженной ударной волной в смеси 10% C_3O_2 + 90% Ar на расстояниях 28 мм, 85 мм и 195 мм от торца трубы. Замороженные параметры за фронтом отраженной ударной волны: $T_5 = 1620 \pm 20$ К и $P_5 = 4.5$ атм

примеры осциллограмм давления, ослабления сигнала зондирующего He-Ne-лазера (экстинкции) и излучения на различных расстояниях от торца трубы за ударными волнами, соответствующими “замороженным” (без учета химических превращений) параметрам $T_5 = 1620 \pm 20$ К и $P_5 \approx 4.5$ атм. Сразу за фронтом волны, после достижения расчетного давления (пунк-

тир), наблюдается дополнительный рост давления до 6 атм. При этом заметно увеличивается измеренная скорость волны V_R (цифры на графиках давления). На следующих графиках виден крутой рост экстинкции, отражающий процесс формирования конденсированных наночастиц углерода [5], который ускоряется по мере удаления от торца трубы. В экспериментах виден заметный рост интенсивности излучения (нижний ряд графиков), свидетельствующий о дополнительном разогреве смеси. Характерно, что при этих режимах течения, помимо общего роста параметров, за фронтом формируются пики давления и излучения (весьма подобные “хим-пикам” наблюдаемым при детонации), усиливающиеся по мере распространения волны. Отметим, что за более интенсивными ударными волнами все параметры за фронтом растут монотонно и выходят на плато в течение ≈ 10 мкс. На рис.2 представлено сопоставление ско-

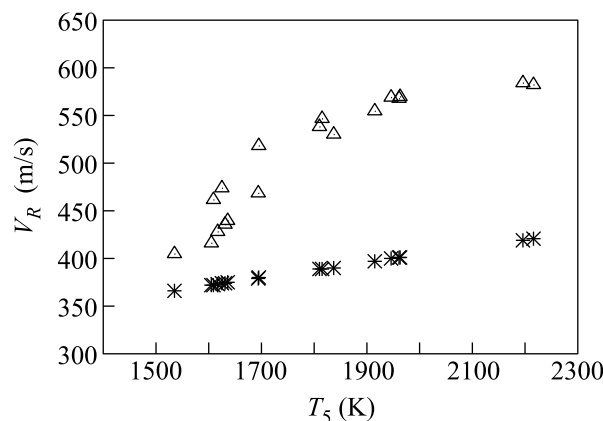
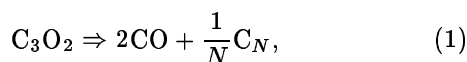


Рис.2. Расчетные (*) и измеренные(Δ) скорости отраженной ударной волны в зависимости от “замороженной” температуры за волной T_5

рости отраженной ударной волны V_R , измеренной на расстоянии 195 мм от торца трубы, с расчетным “замороженным” значением. Характерно, что ускорение ударной волны наблюдается, начиная с температур $T_5 \approx 1500$ К, соответствующих началу термического распада C_3O_2 [4]. При температурах $T_5 > 2000$ К разница скоростей достигает максимальной величины $\Delta V_R \approx 150$ м/с. Этот факт, по-видимому, отражает достижение режимов установившегося течения, характеризующихся не только 100%-ным распадом C_3O_2 , но и полным вкладом энергии конденсации в динамику ударной волны. Отметим, что контрольные эксперименты в не реагирующих смесях показали очень хорошее совпадение расчетных и измеренных значений скоростей отраженной ударной волны ($\Delta V_R/V_R \leq 0.01$).

Обсуждение. Анализ полученных данных проводился с использованием результатов работ [4, 5] о тепловых эффектах роста наночастиц при пиролизе C_3O_2 за ударными волнами. Численные расчеты кинетики распада C_3O_2 и последующей конденсации углеродного пара с учетом энергетического баланса реакций проводились на основании кинетических схем, предложенных в работе [6]. В исследованном диапазоне температур давление насыщенного пара углерода составляет не более $5 \cdot 10^{-6}$ бар, а начальная концентрация пара после распада C_3O_2 находилась в диапазоне $(2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, поэтому степени пересыщения были столь высоки, что позволяли пренебрегать обратными реакциями испарения и рассматривать только процессы конденсации. Интегральный тепловой баланс смеси в результате реакции



где N – число атомов в частице, рассчитывался по уравнению

$$Q = \Delta H_f(C_3O_2) - 2\Delta H_f(CO) - 1/N\Delta H_f(C_N), \quad (2)$$

где ΔH_f – энтальпии образования компонентов смеси.

При этом наибольшая неопределенность в расчетах возникала из-за отсутствия надежных данных о термодинамике и энтальпиях образования кластеров углерода разных размеров (подробный анализ и обсуждение этой проблемы приведены в работе [5]). В таблице приведены некоторые использованные данные по тепловому балансу реакции (1) при образовании углеродных частиц различных размеров.

Тепловые эффекты реакций образования конденсированных частиц углерода при пиролизе C_3O_2

N атомов	Q кДж/моль	Ссылки
1	-573.4	[7]
2	-268.5	[7]
10	-28.6	[8]
19	-3.7	[8]
60	100.4	[7]
100000	113.1	[5]
1000000	123.1	[5]
графит	142.63688	[7]

В соответствии с принятыми значениями энергетической затраты на диссоциацию C_3O_2 (≈ 573 кДж/моль) компенсируются уже при размере кластеров $N \approx 20$

атомов, в дальнейшем процесс приобретает чисто экзотермический характер. Расчеты показывают, что при температуре 2000 К и давлении 6 атм наночастицы достигают размера $N \approx 1000$ атомов за время менее 10 нс, а интегральное тепловыделение при этом составляет около 100 кДж/моль. Это значение сравнимо с тепловым эффектом при горении водородовоздушных смесей. На рис.3 представлены результаты приближенных расчетов разогрева смеси $C_3O_2 + Ar$ при давлении 6 атм в зависимости от началь-

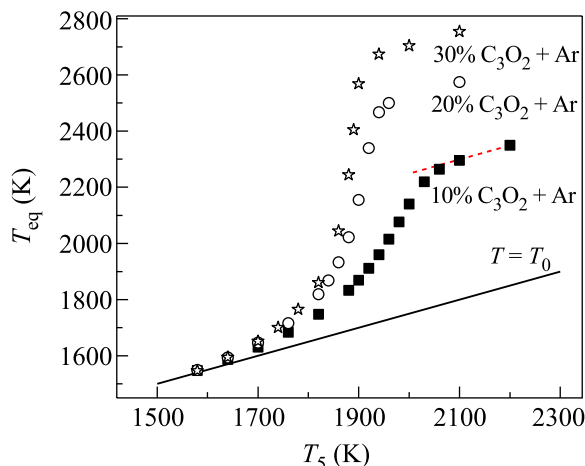


Рис.3. Приближенный расчет разогрева смеси $\alpha C_3O_2 + Ar$ в результате реакции конденсации в зависимости от начальной температуры и содержания C_3O_2

ной температуры и содержания C_3O_2 (α). Примечательно, что вид полученной зависимости $\Delta T = T_{eq} - T_5 = f(T_5)$ для смеси 10% $C_3O_2 + Ar$ весьма подобен наблюдаемой зависимости ускорения ударной волны $\Delta V_R = f(T_5)$ (рис.2).

Для того чтобы получить более наглядную картину о процессах перехода ударной волны в детонационную, были построены приближенные адиабаты Гюгонио для “замороженной” смеси и смеси, в которой прошла конденсация (рис.4). Кривая 1 представляет адиабату для “замороженной” смеси, кривая 2 отражает поведение продуктов конденсации для исследованной смеси 10% $C_3O_2 + Ar$, а кривые 3 и 4 – подобные адиабаты для 20% C_3O_2 и 30% C_3O_2 в Ar , соответственно. Точка 2 соответствует параметрам газа перед фронтом отраженной ударной волны ($P_2 = 0.8$ атм, $T_2 = 1050$ К, скорость потока за волной $u_2 = 800$ м/с), а точка 5 – расчетным “замороженным” параметрам за отраженной волной ($P_5 = 4.3$ атм, $T_5 = 1950$ К). При этом прямая 2–5 соответствует расчетной скорости отраженной ударной волны ($V_5 = 1170$ м/с). Точка 5* на кривой 1 и луч 2–5* соответствуют экспериментально измерен-

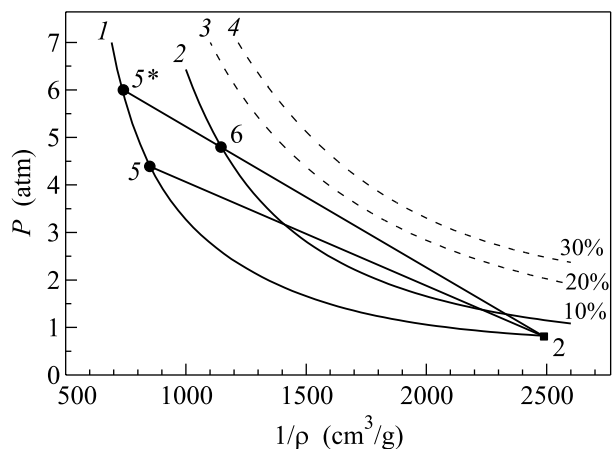


Рис.4. “Замороженная” (кривая 1) и равновесная (кривая 2) ударные адиабаты в смеси 10%С₃О₂ + 90%Аг. Штриховые кривые 3 и 4 – приближенный ход равновесных адиабат при увеличении содержания С₃О₂ в смеси до 20% и 30%, соответственно

ной скорости $V_5^* = V_R + u_2 = 1350$ м/с ($P_5^* = 5.9$ атм, $T_5 = 2300$ К). Хорошо видно, что луч 2–5* пересекает адиабату 2 в точке 6, что соответствует $P_6 = 4.8$ атм и $T_6 = 2600$ К. Эта величина давления P_6 неплохо согласуется с экспериментальными измерениями на поздних стадиях процесса, а рост температуры $\Delta T = T_6 - T_5$ вполне соответствует тепловому эффекту конденсации в данной смеси. При этом экспериментально наблюдаемая скорость волны $V_5^* = 1350$ м/с хорошо согласуется с расчетной скоростью пересжатой детонации в данных условиях течения [9]:

$$V_D^* = \frac{(\gamma + 1)}{4} u_2 + \frac{(\gamma - 1) Q}{2u_2} + \sqrt{\frac{(\gamma + 1)}{4} u_2 + \frac{(\gamma - 1) Q}{2u_2} + \frac{\gamma P_2}{\rho_2}} \approx 1370 \text{ м/с.} \quad (3)$$

Таким образом, данное рассмотрение позволяет утверждать, что в исследованных режимах течения формируется пересжатая детонация. Из рис.4

также видно, что при увеличении содержания С₃О₂ в смеси до 30% могут быть достигнуты условия самоподдерживающегося теплового взрыва, формирующего детонационную волну конденсации в устойчивых режимах Чепмена-Жуге, что составит предмет последующих исследований.

Заключение. Нами экспериментально обнаружен эффект усиления ударной волны и переход ее в детонационно-подобный режим в результате выделения энергии при конденсации сильно пересыщенного углеродного пара. Анализ адиабат Гюгонио для начальной и конечной смесей установил, что в исследованных режимах течения формируется пересжатая детонация.

Авторы благодарят чл-корр. РАН Г.И. Канеля за полезные обсуждения. Работа поддержана Программой Президиума РАН П-09.

1. В. Г. Кнорре, М. С. Копылов, П. А. Теснер, ФГВ **6**, 863 (1977).
2. Б. А. Иванов, *Физика взрыва ацетилена*, М.: Изд. “Химия”, 1969, с. 180.
3. J. E. P. Miles, G. Munday, and A. R. Ubbelohde, *Proc. of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Volume **291**, Number 1425, 1966.
4. A. V. Emelianov, A. V. Eremin, A. A. Makeich et al., *Proc. Comb. Institute* **31**, 649 (2007).
5. А. В. Дракон, А. А. Емельянов, А. В. Еремин и др., *Электронный журнал Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, url: <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2007-09-17-001.pdf>, (2007).
6. X. Г. Вагнер, П. А. Власов, К. Ю. Дерге и др., *Кинетика и катализ* **5**, 645 (2001).
7. M. W. Chase et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, Suppl.1 (1985).
8. J. M. L. Martin, J. P. Francois, and R. Gijbels, *J. Chem. Phys.* **95**, 9420 (1991).
9. И. Н. Зверев, Н. Н. Смирнов, *Газодинамика горения*, Изд. МГУ, 1987, с.307.