

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 544.454.3

ВОЛНА ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ, ИНИЦИИРУЮЩАЯ БЕСКИСЛОРОДНОЕ ГОРЕНИЕ И ДЕТОНАЦИЮ

© 2021 г. А. В. Емельянов¹, А. В. Ерёмин^{1*}, В. Е. Фортов¹

¹Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: eremin@iht.ru

Поступила в редакцию 01.10.2020;
после доработки 01.10.2020;
принята в печать 20.10.2020

Общеизвестно, что распространение традиционных волн горения и детонации определяется открытыми академиком Н.Н. Семёновым разветвленными цепными реакциями. В данной статье рассматривается новый тип детонационных волн, инициируемых процессами химической конденсации. Волны химической конденсации возникают в результате тепловыделения при “взрывной” конденсации сильно пересыщенного углеродного пара, образующегося в результате диссоциации исходных углеводородсодержащих молекул за фронтом инициирующей ударной волны. В отличие от традиционных волн горения и детонации механизм химической конденсации не включает в себя разветвленных цепных реакций, тем не менее законы распространения детонационных волн конденсации хорошо описываются теорией Зельдовича–Неймана–Дёринга.

Ключевые слова: химическая конденсация, детонация, пересыщенный углеродный пар, ударная волна, бескислородное горение.

DOI: 10.31857/S0207401X21040051

ВВЕДЕНИЕ

Подавляющая часть энергии, потребляемой человечеством, производится в результате процессов горения углеводородных топлив, в основе которых лежат открытые академиком Н.Н. Семёновым механизмы разветвленных цепных реакций, приводящие к лавинообразному развитию воспламенения и формированию волн дефлаграции и детонации [1]. Интерес к этим сложнейшим физико-химическим явлениям, основанным на взаимодействии химических, термодинамических и газодинамических процессов, неуклонно возрастает как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Помимо углубленного исследования разносторонних аспектов горения, весьма актуальным является поиск новых физических механизмов, способных инициировать волны энерговыделения и открывающих возможности разработки новых, более экологически чистых энергетических циклов.

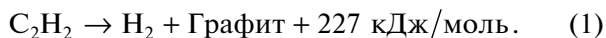
С этой точки зрения особый интерес может вызывать механизм инициирования самоподдерживающихся волн конденсации, которая, как известно, характеризуется существенным тепловыделением. С практической точки зрения тепловыделение при конденсации может вносить определенный вклад в горение и детонацию газообразных углеводородов, преобладающие в практике и природе, поскольку

большинство этих процессов сопровождается образованием частиц конденсированного углерода [2–4]. Хорошо известно, что теплота конденсации паров углерода в графит составляет около 720 кДж/моль, поэтому возникает естественный вопрос: какова роль этой энергии при развитии волн горения и детонации углеводородов? И, кроме того, если эта энергия столь велика, возможно ли генерировать волну, поддерживаемую только тепловыделением конденсации? На первый взгляд, ответ на этот вопрос должен быть, скорее всего, отрицательный — в отличие от реакций воспламенения, процесс конденсации не ускоряется с ростом температуры, отсутствуют разветвленные цепные механизмы, а процесс роста конденсированных частиц может потребовать миллионов столкновений. Из литературы известен так называемый скачок конденсации, описанный Ландау [5], возникающий при резком расширении и охлаждении пара в сверхзвуковой струе. Однако, как отмечал Ландау, при всем формальном сходстве с детонационной волной этот скачок не превращает поток из сверхзвукового в дозвуковой, и поэтому ударная волна не поддерживается выделением тепла при конденсации.

Более того, если рассматривать некий объем, заполненный пересыщенным паром, то невозможно сформулировать условия для распростра-

нения волны конденсации. Действительно, если в какой-то точке этого объема возникнет спонтанная конденсация, то она может привести лишь к снижению давления, а рост температуры вследствие выделения теплоты конденсации в этой точке понизит степень пересыщения и, таким образом, замедлит скорость конденсации. Поэтому не возникает условий, необходимых для формирования и распространения детонационной волны: повышения давления и увеличения скорости звука вследствие экзотермических реакций (в классической детонации — при окисления горючего газа).

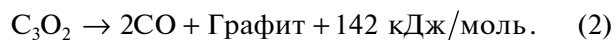
Однако более детальный анализ этой проблемы позволил авторам сформулировать условия возникновения самоподдерживающейся волны конденсации. Основным условием должно быть то, что пересыщенный пар должен образовываться непосредственно в результате быстрых химических реакций разложения исходного газообразного вещества во фронте волны. Таким образом, сама волна должна инициировать процессы образования сильно пересыщенного пара и его последующей немедленной конденсации, сопровождающиеся существенным выделением тепла. Такой набор процессов в отличие от хорошо известной “физической конденсации” авторы назвали “химической конденсацией”. Действительно, в такой ситуации процесс образования пара вследствие диссоциации исходных молекул будет экспоненциально ускоряться с ростом температуры, а последующие экзотермические рекомбинационные реакции конденсации обеспечат быстрое и интенсивное выделение тепла. Разумеется, данное исходное вещество должно быть экзотермическим, т.е. интегральный процесс его пиролиза и последующего образования конденсированной фазы должен иметь положительный тепловой баланс. Наиболее известным соединением такого типа является ацетилен. При пиролизе ацетилена образуются графитизированная сажа и молекулярный водород и выделяется значительное количество энергии:



Процесс возникновения волн дефлаграции и детонации при саморазложении ацетилена впервые наблюдали еще в конце XIX века Бертло и Ле Шателье [6]. С тех пор этот процесс, конечно же, исследовался огромным количеством авторов. Однако определить количественно вклад энергии конденсации в формирование волн дефлаграции и детонации в этом процессе было довольно трудно из-за наличия большого числа сложных промежуточных реакций роста многоатомных углеводородов, предшествующих образованию конденсированных углеродных частиц. Поэтому авторы данной статьи поставили перед собой задачу изучить принципиальные возможности возникновения и распространения волны химической

конденсации и определить ее количественные характеристики.

Для того чтобы непосредственно наблюдать возникновение волны химической конденсации, авторами было использовано другое, довольно уникальное вещество — недоокись углерода C_3O_2 . Последняя представляет собой весьма нестабильное летучее соединение, молекулы которого при нагревании до 1400–1600 К быстро разлагаются, образуя атом углерода и две молекулы СО. Образующийся при этом сильно пересыщенный углеродный пар начинает немедленно конденсироваться в виде кластеров и наночастиц. Термический распад недоокиси углерода в ударных волнах и последующее образование конденсированных углеродных наночастиц были исследованы в работах [7–11]. Интегральный тепловой баланс процесса превращения недоокиси углерода в конденсированный углерод и СО тоже существенно положительный, хотя и несколько ниже, чем у ацетилена [8]:



Однако принципиальное отличие процесса конденсации при пиролизе недоокиси углерода от пиролиза любых углеводородов состоит в том, что атомы и кластеры углерода являются непосредственными продуктами диссоциации C_3O_2 , в то время как при пиролизе углеводородов процесс формирования конденсированных углеродных наночастиц идет путем последовательного роста полиуглеводородных соединений с уменьшением содержания атомов водорода. Другой важнейшей особенностью пиролиза недоокиси углерода является то, что лимитирующей стадией (“бутылочным горлышком”) всего процесса, вплоть до образования конденсированных частиц, является реакция образования паров углерода, скорость которой экспоненциально возрастает с ростом температуры [7].

Таким образом, это достаточно уникальное экзотермическое углеродное соединение, не содержащее водорода, оказалось идеальным модельным веществом для изучения проблемы возникновения и распространения волны химической конденсации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились за ударными волнами в смесях недоокиси углерода с аргоном, содержащих 10–30% C_3O_2 [12–15]. Температура и давление за отраженной ударной волной до химических превращений (так называемые “замороженные” параметры) находились в диапазонах 1400–2000 К и 4–9 бар соответственно. Фактическое давление и скорость ударной волны измерялись несколькими пьезодатчиками, установленными на расстояниях от 0 до 300 мм от торца ударной трубы. Кроме того, интенсивность излучения в диапазоне $\lambda = (633 \pm 10) \text{ нм}$ и экстинкция лазерного

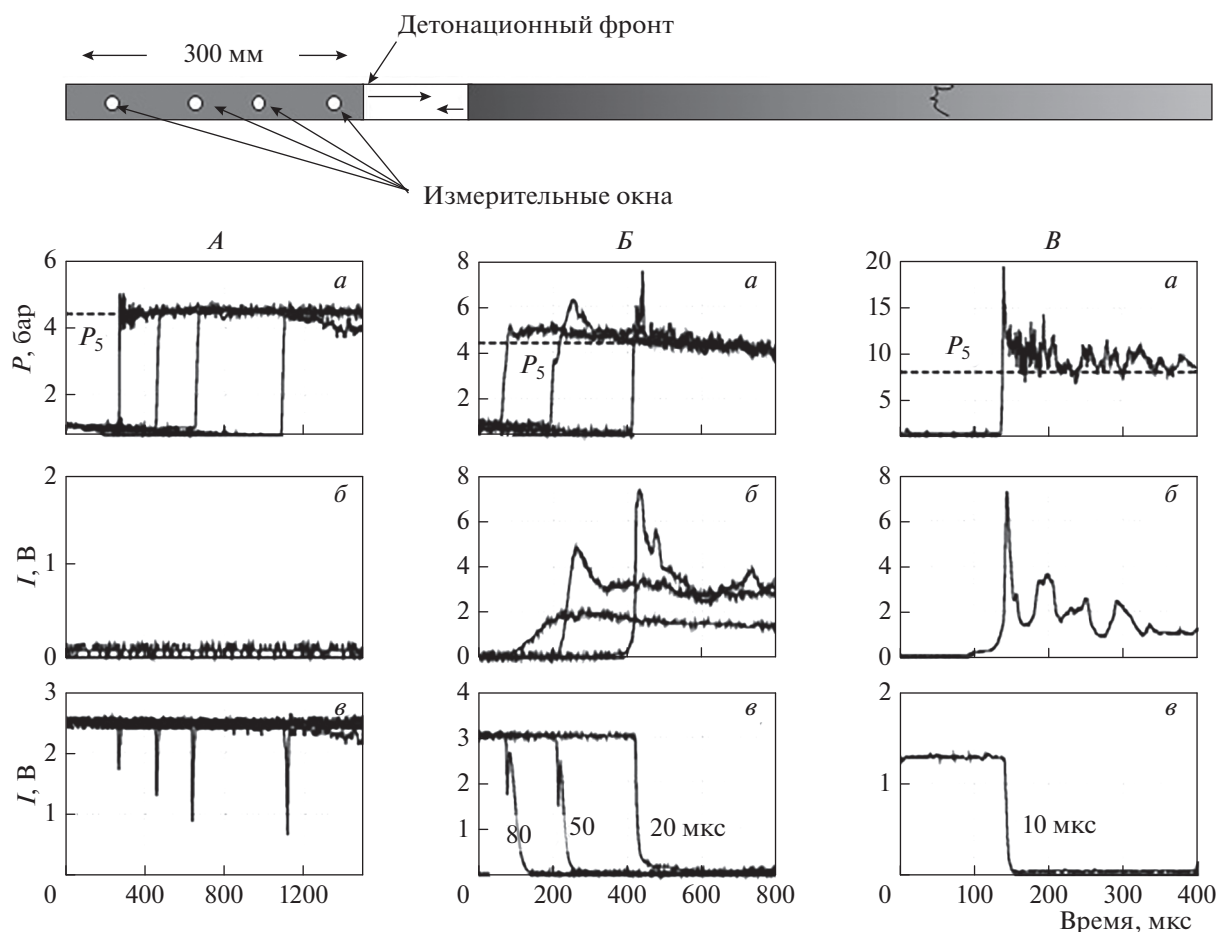


Рис. 1. Схема ударной трубы и измерительных окон, а также временные профили давления (а), излучения при 633 нм (б) и ослабления лазерного излучения – экстинкции (в), измеренные за ударными волнами в смесях $C_3O_2 + Ag$ на различных расстояниях (70, 140 и 295 мм) от торца ударной трубы. Смесей и “замороженные” температуры T_5 за волной возле торца: А – 10% $C_3O_2 + Ag$, $T_5 = 1390$ К; Б – 10% $C_3O_2 + Ag$, $T_5 = 1620$ К; В – 20% $C_3O_2 + Ag$, $T_5 = 1440$ К. Цифры на графиках Б и В (случаи в) показывают характерное время нарастания экстинкции.

луча, отображающая образование конденсированных частиц, регистрировались через различные наблюдательные окна. На рис. 1 показаны несколько примеров экспериментальных сигналов. На рис. 1А показано распространение ударной волны в смеси 10% $C_3O_2 + 90\%$ Ag, когда “замороженная” температура за волной составляет $T_5 = 1390$ К, а измеренная скорость волны – $V_5 = 920$ м/с. При этой, относительно низкой температуре химические превращения C_3O_2 во время измерений незначительны [8, 9] и ударная волна распространяется с постоянной скоростью и давлением, а излучение и экстинкция отсутствуют, за исключением резкого шпирен-сигнала в момент прохождения фронта ударной волны.

На рис. 1Б представлены экспериментальные графики, наблюдаемые в той же смеси, 10% $C_3O_2 + 90\%$ Ag, когда скорость отраженной ударной волны была $V_5 = 1040$ м/с, а “замороженная” температура – $T_5 = 1620$ К. При этой температуре

процесс распада C_3O_2 и образования углеродных частиц протекает достаточно эффективно, и можно видеть, что сразу после достижения расчетных значений давления за фронтом ударной волны: $P_5 = 4.5$ бар (штриховая линия), наблюдается дополнительный рост давления, которое достигает примерно 6 бар. Дальнейшее распространение ударной волны характеризуется заметным увеличением ее скорости до $V_{exp} = 1290$ м/с и появлением резкого пика давления сразу за фронтом. Эти процессы сопровождаются нарастанием пиков излучения, свидетельствующих о существенном повышении температуры в узкой зоне за фронтом волны. Нижний ряд записей демонстрирует рост экстинкции, отражая образование конденсированных частиц. Очевидно, что процесс конденсации также ускоряется по мере распространения ударной волны.

В смесях, содержащих 20% C_3O_2 (рис. 1В), наблюдалось значительно более быстрое и интен-

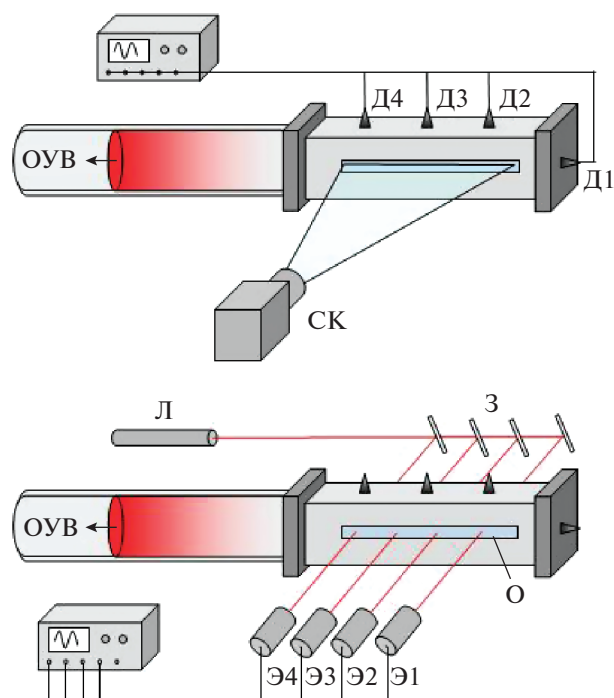


Рис. 2. Схема дополнительной секции ударной трубы и многоканальной диагностики формирования детонации за отраженной ударной волной (ОУВ) с помощью датчиков давления (Д1–Д4), временных разверток излучения с использованием прямоугольных сапфировых окон (О) и ICCD-камеры (СК), а также измерений лазерной экстинкции и собственного излучения потока с помощью непрерывного гелий-неонового лазера (Л), системы зеркал (З) и ФЭУ (Э1–Э4).

сивное ускорение ударной волны от $V_5 = 1090$ м/с до $V_{exp} = 1490$ м/с, сопровождающееся образованием резких пиков давления и излучения, а также скачкообразной конденсации. Нужно отметить, что профили давления и излучения, показанные на рис. 1В, довольно типичны для газовых детонационных волн [2, 16, 17]. Для последующих серий экспериментов, направленных на непрерывную регистрацию процесса распространения ударной волны, труба была оборудована специальной дополнительной секцией с двумя прямоугольными окнами из сапфира размером 160×5 мм, край которых располагался на расстоянии 25 мм от торца трубы. Через эти окна были зарегистрированы время-разрешенные изображения излучения за ударной волной в диапазоне длин волн 300–800 нм с использованием ICCD-камеры (StreakStar II, LaVision GmbH). Помимо этого, через те же самые окна на различных расстояниях от торца трубы регистрировалась экстинкция лазерного излучения на длине волны $\lambda = 633$ нм, отражающая формирование конденсированных частиц. На рис. 2 представлена схема экспериментальной установки и основных методов диагностики.

На рис. 3 показана временная развертка интенсивности излучения за ударными волнами в смесях недоокиси углерода с аргонном, первоначально содержавших 10, 20 и 30% C_3O_2 . “Замороженные” температуры за фронтом отраженной ударной волны во всех случаях настолько низки, что излучение смеси перед процессами тепловыделения не могло быть зарегистрировано. В случае 10%-ной смеси наблюдается наиболее яркая картина постепенного развития детонационно-подобной структуры — хорошо видно, как волна конденсации, сопровождающаяся излучением, настигает фронт ударной волны в районе середины окна и ускоряет ударную волну от $V_5 = 1050$ до 1300 м/с. В смеси, содержащей 20% C_3O_2 , несмотря на меньшую “замороженную” температуру, волна конденсации настигает фронт ударной волны намного раньше. Сразу вслед за этим на фронте формируется яркий пик излучения, и затем наблюдается устойчивая скорость ударной волны ~1500 м/с (при начальном значении $V_5 = 1050$ м/с).

В смеси с 30% C_3O_2 наблюдается наиболее удивительное поведение ударной волны — сначала она ускоряется от $V_5 = 1100$ до 1600 м/с и затем замедляется до 1300 м/с. Причина такого немоного поведения детонационной волны конденсации при увеличении интенсивности инициирующей ударной волны заключается в принципиальном отличии кинетики конденсации от кинетики процессов горения. С ростом температуры и ее приближением к температурам фазового перехода (сублимации) формирующихся наночастиц эффективная скорость их конденсации неизбежно уменьшается и при определенных температурах становится ниже скорости их распада (дезинтеграции) [10, 18].

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффективность вклада энергии конденсации в динамику инициирующей ударной волны сильно зависит от реального времени роста частиц до их окончательного размера. Качественно это время можно оценить по профилям экстинкции, показанным на рис. 1в (Б, В). Видно, что с усилением ударной волны (и ростом температуры) это время уменьшается с 80 до 10 мкс. Важно еще раз подчеркнуть, что причина кажущегося ускорения конденсации с повышением температуры заключается в том, что лимитирующей стадией, определяющей скорость всего процесса, является реакция диссоциации недоокиси углерода $C_3O_2 \rightarrow CO + C_2O$ с константой скорости $k_d = 2 \cdot 10^{15} \exp(-10720/T) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [7]; все остальные реакции протекают быстрее. В экспериментах [19] было показано, что до температур $T \geq 2200$ К эффективная константа скорости роста частиц практически совпадает с k_d . Однако такое поведение процесса реализуется до тех пор, пока вследствие повышения температуры

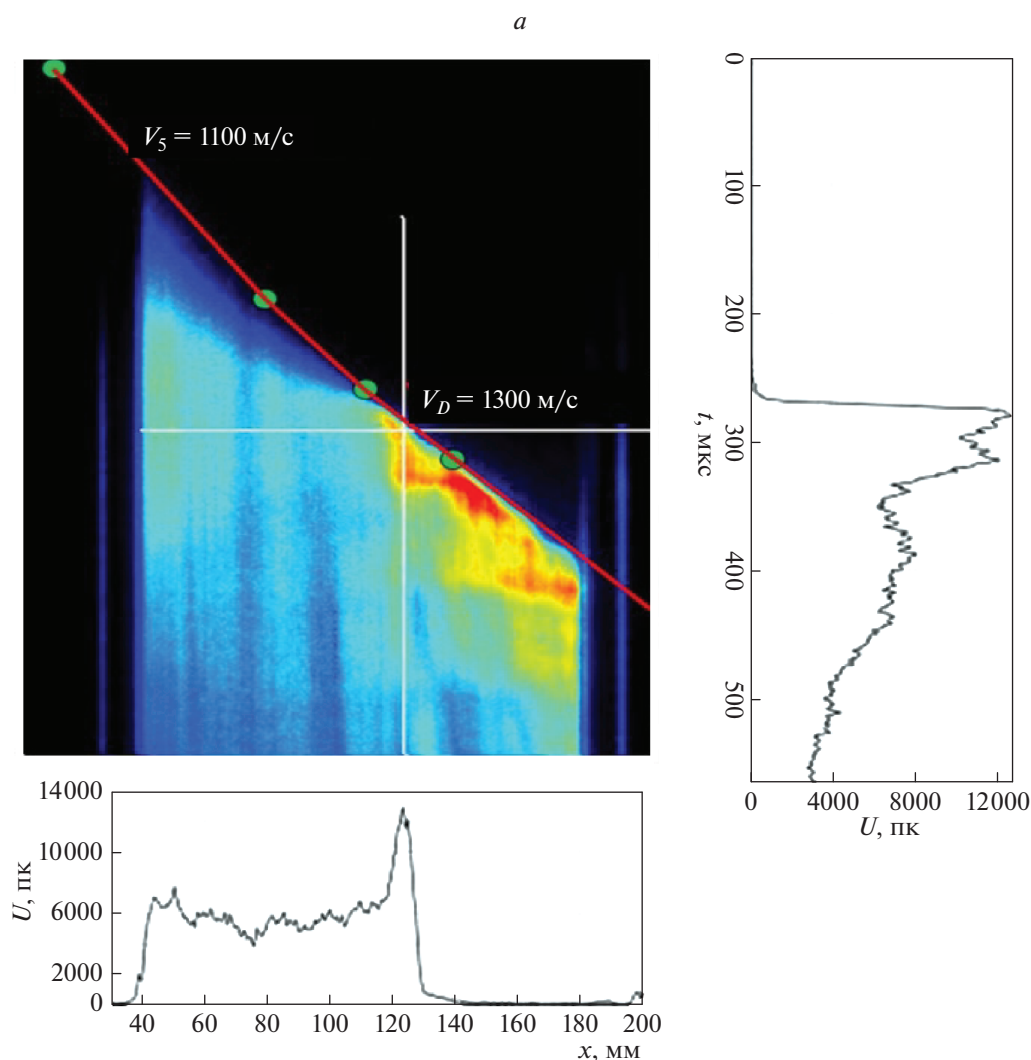


Рис. 3. Временные развертки интенсивности излучения и сечения в максимальных его значениях за фронтом ударной волны в смесях, изначально содержащих 10 (*a*), 20 (*б*) и 30% (*в*) C_3O_2 в Ar. Начальное давление за фронтом отраженной ударной волны во всех опытах составляло (6 ± 1) атм; $T_5 = 1650$ (*a*), 1530 (*б*) и 1490 К (*в*).

не вступят в действие обратные реакции распада кластеров и наночастиц. В работах [9, 10] было показано, что при увеличении температуры за ударной волной до 2800–3000 К скорость образования частиц замедляется. При $T = 3000$ К общее время роста частиц составляет более 100 мкс, а при $T = 3400$ К скорость распада (испарения) частиц оказывается уже выше скорости их образования [10]. Следовательно, очевидно, что в отличие от классической детонации, поддерживаемой процессами горения, данное явление должно иметь экстремум по температуре, зависящий от интегрального тепловыделения, и при чрезмерном перегреве процесс должен стать самораспадающимся.

Эти рассуждения наглядно иллюстрируются на рис. 4 при сравнении наблюдаемых парамет-

ров ударной волны с поведением адиабат Гюгонио [20, 21] для исходных смесей (кривые *I*) и для смесей после конденсации (кривые *II*). Прямые линии 2–5 соответствуют расчетной скорости отраженной ударной волны. Точками 6 и лучами 2–6 показаны экспериментально измеренные максимумы давления и скорость фронта ускоренной волны. Точки P_{exp} показывают установившиеся значения давления, а точки *C–J* демонстрируют параметры детонации Чепмена–Жуге (Chapman–Jouguet), рассчитанные в одномерном приближении [21].

Можно видеть, что в смеси 10% $C_3O_2 + Ar$ (рис. 4*a*) луч 2–6 пересекает адиабату *II* при заметно более низких давлениях, чем P_{exp} , и измеренная скорость волны несколько выше скорости Чепмена–Жуге (касательной к кривой *II* из точки 2). Такое

б

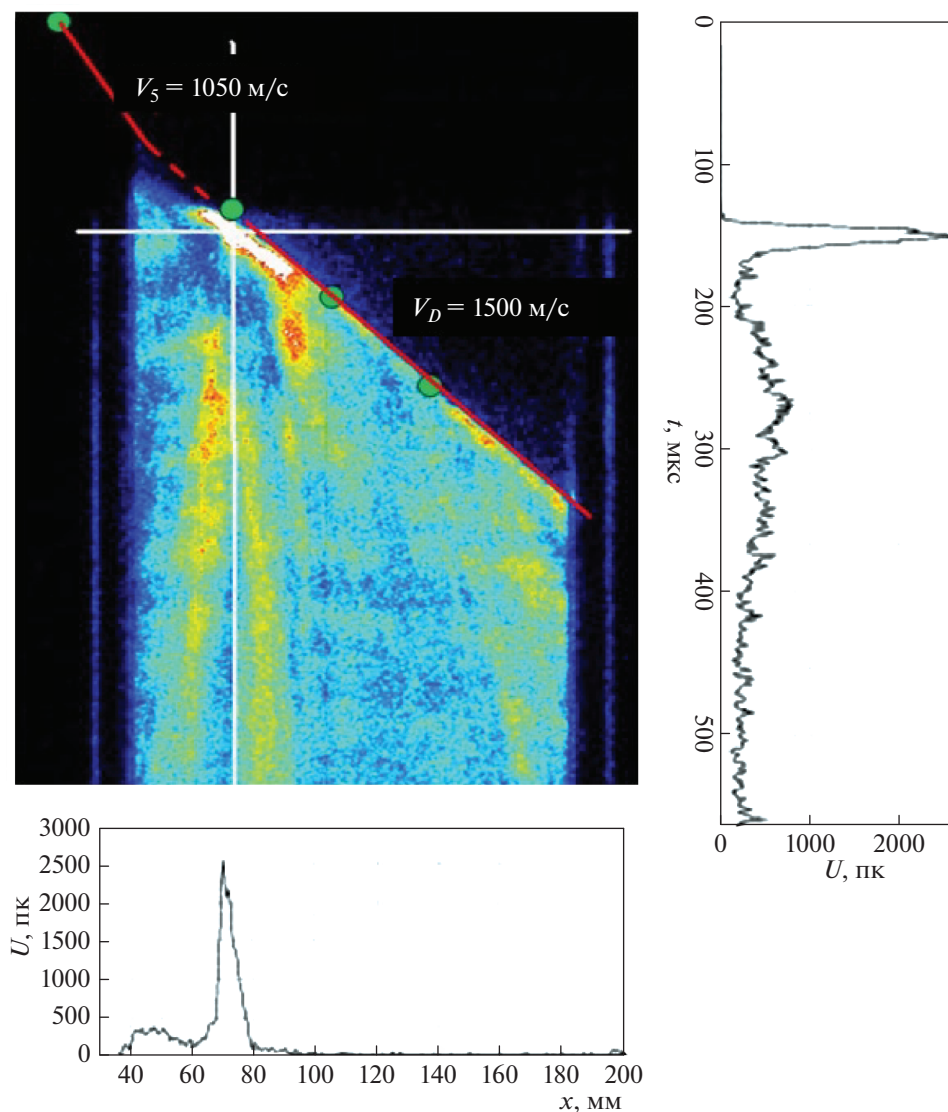


Рис. 3. Продолжение.

поведение волны может быть вызвано недостаточным тепловыделением, и в этом случае распространение волны продолжает поддерживаться давлением газа, сжатого у торца трубы, за ее фронтом. Такой режим течения обычно называют “пересжатой детонацией”.

В смеси $20\% \text{ C}_3\text{O}_2 + \text{Ar}$ (рис. 4б) наблюдается очень хорошее совпадение измеренных и рассчитанных значений давления и скорости волны. В этих условиях расчетная температура за фронтом детонации составляет 2460 К , что, согласно [10, 22–24], соответствует почти максимальной скорости конденсации. Этот факт наглядно демонстрирует профиль экстинкции на рис. 1В (б).

В более богатой смеси $30\% \text{ C}_3\text{O}_2 + \text{Ar}$ (рис. 4в) измеренные значения давления и скорости волны

лежат ниже расчетных значений параметров детонации. Этот факт может быть объяснен избыточным тепловыделением, приводящим к неполной конденсации при росте температуры выше 2800 К . При этих температурах начинают играть роль процессы распада частиц, замедляющие эффективную скорость конденсации. Вследствие этого энергия конденсации не может быть полностью передана динамике волны, и наблюдается так называемый режим затухающей, “недосжатой” детонации.

Таким образом, проведенные исследования достаточно убедительно показали, что существуют условия, при которых детонационная волна формируется и поддерживается исключительно за счет энергии конденсации углеродных наноча-

в

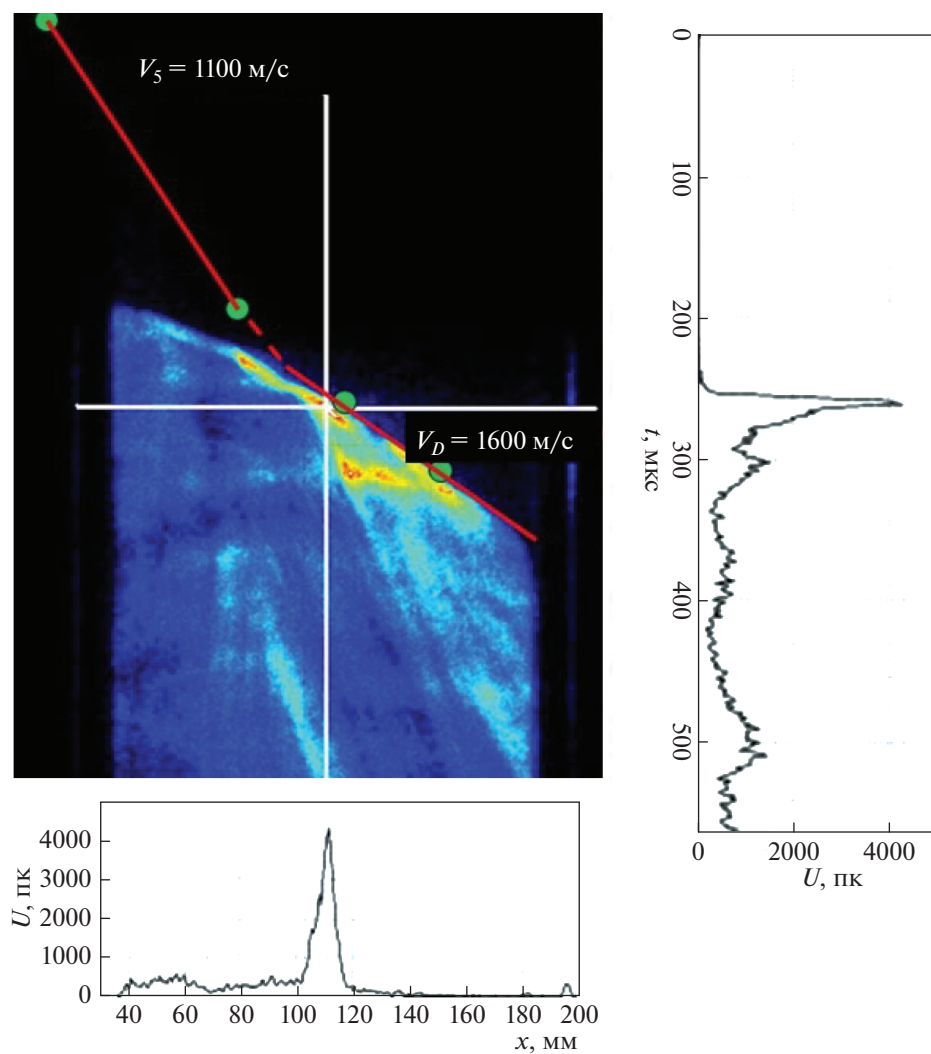


Рис. 3. Окончание.

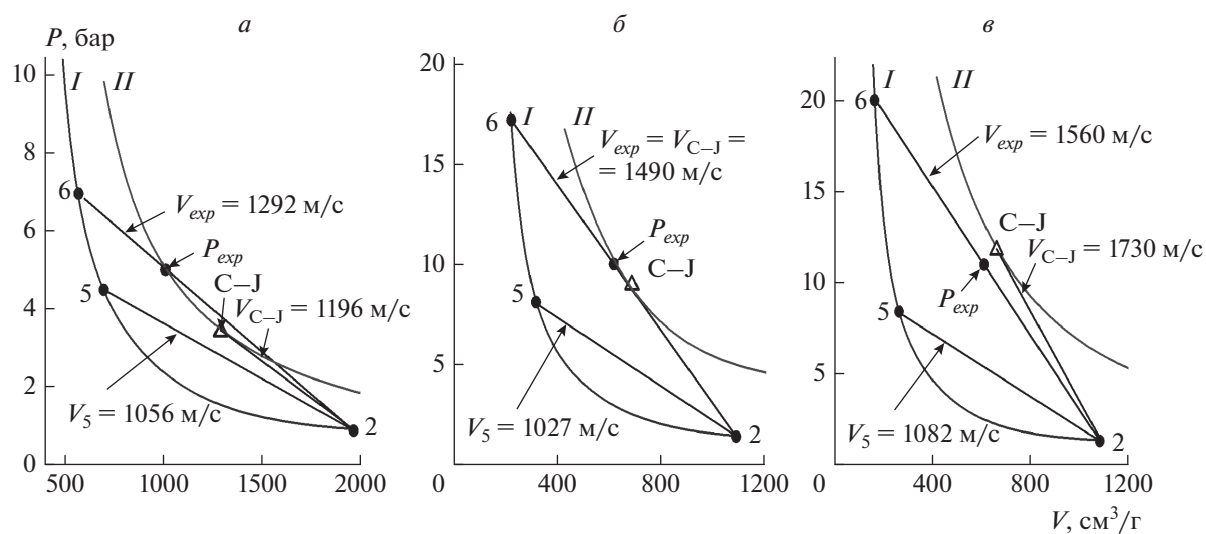


Рис. 4. Поведение адиабат Гюгонио для исходных смесей (кривые *I*) и для смесей после конденсации (кривые *II*): *a* – смесь 10% $C_3O_2 + Ar$, $T_{C-J} = 2050$ К; *б* – смесь 20% $C_3O_2 + Ar$, $T_{C-J} = 2460$ К; *в* – смесь 30% $C_3O_2 + Ar$, $T_{C-J} = 2830$ К.

стиц. Основываясь на результатах этих исследований, можно достаточно определенно утверждать, что механизм возникновения волн дефлаграции и детонации, многократно наблюдаемых в ацетилене, также основан на явлении химической конденсации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенных исследованиях наблюдалось новое физическое явление — формирование детонационной волны, поддерживаемой исключительно энергией конденсации сильно пересыщенного углеродного пара, образующегося при диссоциации углеродосодержащих молекул непосредственно за фронтом инициирующей ударной волны. Такой вид конденсации был назван “химической конденсацией”. При этом важно отметить, что, несмотря на принципиальное отличие кинетики химической конденсации от традиционных кинетических механизмов воспламенения и детонации, т.е. отсутствие разветвленных цепных реакций, термодинамика и газодинамика детонационной волны химической конденсации полностью подчиняются тем же самым законам и достаточно хорошо описываются в рамках одномерной теории Зельдовича—Неймана—Дёринга, а параметры установившейся детонационной волны неплохо совпадают с параметрами Чепмена—Жуге.

Еще одной важной особенностью волны химической конденсации, открывающей интересные перспективы практического использования этого процесса, является то, что в отличие от классического горения и детонации углеводородных топлив, основанной на реакциях окисления, этот процесс — полностью бескислородный, и его продукты не содержат окислов углерода. Таким образом, он может быть положен в основу разработки принципиально нового, экологически чистого энергетического цикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом в форме субсидии на проведение крупного научного проекта по приоритетным направлениям научно-технологического развития № 13.1902.21.0035.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семёнов Н.Н. // УФН. 1931. Т. I. Вып. 2. С. 250.
2. Lee J.H.S. The Detonation Phenomenon. N.Y.: Cambridge University Press, 2008.
3. Wagner H.Gg. Fundamental Data Obtained from Shock Tube Experiments. Pergamon Press, 1961. Ch. 9. P. 320.
4. Кнорре В.Г., Копылов М.С., Теснер П.А. // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13. № 6. С. 863.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Гидродинамика. 3-е изд., испр. Т. VI. М.: Наука, 1986.
6. Berthelot M., Le Chatelier H.L. // Comptes Rendus. 1899. V. 129. P. 427.
7. Friedrichs G., Wagner H.Gg. // Z. Phys. Chem. 1998. B. 203. S. 1.
8. Doerge K.J., Tanke D., Wagner H.Gg. // Ibid. 1999. B. 212. S. 219.
9. Deppe J., Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.Gg., Zaslanko I. // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. P. 2515.
10. Deppe J., Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.Gg., Zaslanko I.S. // Z. Phys. Chem. 2000. B. 214. S. 129.
11. Deppe J., Emelianov A., Eremin A., Wagner H.Gg. // Ibid. 2002. B. 216. S. 641.
12. Емельянов А.В., Еремин А.В., Макеич А.А., Фортвов В.Е. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. Вып. 9. С. 556.
13. Emelianov A.V., Eremin A.V., Fortov V.E., Jander H., Makeich A.A., Wagner H.Gg. // Phys. Rev. E (Rapid Commun.). 2009. 79. 035303-6
14. Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортвов В.Е. // Инж.-физ. журн. 2010. Т. 83. № 6. С. 1130.
15. Emelianov A.V., Eremin A.V., Jander H., Wagner H.Gg. // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. P. 525.
16. Солоухин Р.И. Детонационные волны в газах. // УФН. 1963. Т. LXXX. Вып. 4. С. 525.
17. Shepherd J.E. // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 83.
18. Власов П.А., Карасевич Ю.К., Смирнов В.Н. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 45. № 5. С. 628.
19. Дракон А.В., Емельянов А.В., Еремин А.В., Макеич А.А., Шульц К. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2007; www.chemphys.edu.ru/pdf/2007-09-17-001
20. Щелкин К.И. // УФН. 1965. Т. 87. Вып. 2. С. 273.
21. Зверев И.Н., Смирнов Н.Н. Газодинамика горения. Изд-во МГУ, 1987.
22. Emelianov A.V., Eremin A.V., Jander H., Wagner H.Gg. // Z. Phys. Chem. 2003. B. 217. S. 893.
23. Emelianov A.V., Eremin A.V., Jander H., Makeich A.A., Roth P., Starke R., Wagner H.Gg. // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30. P. 1433.
24. Вагнер Х.Г., Емельянов А.В., Еремин А.В., Яндер Х. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 9. С. 62.