

Формирование детонационной волны при термическом разложении ацетилена

А. В. Емельянов, А. В. Еремин¹⁾, В. Е. Фортгов

Учреждение Российской Академии Наук Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 мая 2010 г.

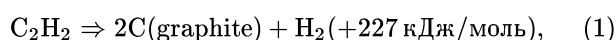
После переработки 8 июня 2010 г.

Экспериментально наблюдалось формирование детонационной волны конденсации при термическом разложении ацетилена, инициированном ударной волной. Устойчивую волну детонации в смеси $20\%C_2H_2 + 80\%Ar$ удалось получить при начальном давлении за ударной волной не менее 30 атм. Определены основные кинетические характеристики пиролиза ацетилена – период индукции начала конденсации и константа скорости роста конденсированных частиц. Проанализирована взаимосвязь различных стадий процесса с тепловыделением при конденсации. Показано, что период индукции роста частиц не сопровождается заметным тепловыделением. Последующие стадии конденсации, характеризующиеся существенным выделением энергии, протекают чрезвычайно быстро ($< 10^{-5}$ с), в режиме так называемой “взрывной конденсации”. Анализ полученных данных показал, что лимитирующей стадией процесса, определяющей возможность формирования детонационной волны конденсации в ацетилена, являются реакции роста больших полиуглеводородных молекул, предшествующие образованию конденсированных углеродных частиц. Увеличение давления ведет к резкому сужению зоны индукции и переходу всего процесса в детонационную волну конденсации.

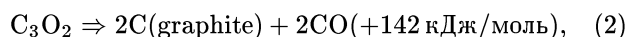
Введение. В недавних работах [1, 2] были представлены результаты экспериментального наблюдения формирования детонационной волны, источником энерговыделения в которой является конденсация пересыщенного углеродного пара, а не экзотермические реакции окисления, как это бывает в большинстве процессов газовой детонации. Авторы исследовали процесс распространения ударной волны в смеси, содержащей 10–30% недоокиси углерода C_3O_2 в аргоне. При нагреве за ударной волной C_3O_2 быстро распался на углеродный пар и инертные молекулы CO, и затем происходила быстрая конденсация пара в наночастицы углерода. Теплота конденсации углеродного пара составляет 716 кДж/моль, а времена процесса в условиях проведенных экспериментов измерялись единицами микросекунд. Поэтому наблюдался эффективный вклад выделяющейся энергии конденсации в динамику ударной волны и быстрый переход ее в детонационный режим.

Одним из практических следствий работ [1, 2] явилось установление факта, что процесс тепловыделения при конденсации углерода должен в той или иной мере проявляться также при детонации большинства углеводородных топлив, сопровождающейся образованием углеродных наночастиц. Наиболее ярким процессом такого рода является процесс саморазложения ацетилена, который даже без окислителя

(то есть в отсутствии горения) имеет весьма существенный положительный тепловой баланс [3]:



существенно превышающий тепловыделение при распаде C_3O_2 [1]:



и близкий к тепловыделению при окислении водорода (242 кДж/моль).

Процесс детонационного саморазложения ацетилена (без окислителя) описан еще в 1899 г. Берто и Ле Шателье [4]. Известно, что детонационная способность ацетилена резко увеличивается с ростом давления [3, 5, 6]. При сжатии до давлений выше 60 атм ацетилен взрывается самопроизвольно. Тем не менее, количественно это нелинейное термодинамическое явление изучено явно недостаточно. Серьезные трудности его диагностики связаны с наличием большого числа сложных промежуточных реакций роста многоатомных полициклических углеводородов, предшествующих образованию конденсированных углеродных частиц, и рядом других осложняющих обстоятельств.

Поэтому целью данной работы явилось экспериментальное исследование процесса формирования детонационной волны при термическом разложении ацетилена и анализ взаимосвязи кинетики конденсации и тепловыделения в этих условиях.

¹⁾e-mail: eremin@ihed.ras.ru

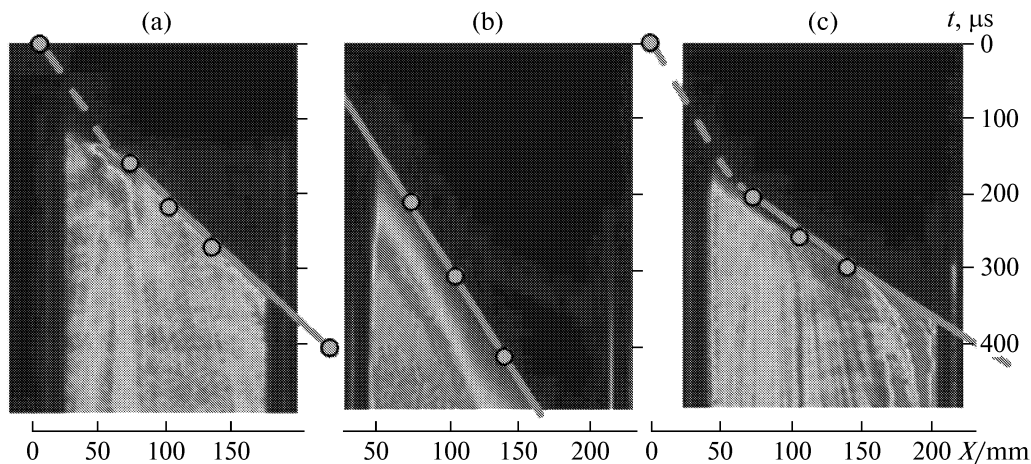


Рис.1. Временные развертки интенсивности излучения за фронтом ударной волны в смесях, изначально содержащих: (а) – 20% C_3O_2 + 80% Ar, $T_5 = 1529$ К, $P_5 = 7.8$ атм; (б) – 20% C_2H_2 + 80% Ar, $T_5 = 1582$ К, $P_5 = 6.0$ атм и (с) – 20% C_2H_2 + 80% Ar, $T_5 = 1312$ К, $P_5 = 30.0$ атм. Линии представляют траекторию фронта ударной волны, определенную по датчикам давления (круглые точки)

Экспериментальные результаты. Исследования проводились в ударной трубе диаметром 70 мм. Длина секции высокого давления составляла 3.5 м, секции низкого давления – 4.5 м. Изучалось распространение отраженной ударной волны в смесях, содержащих 20–30% C_2H_2 в аргоне при начальных температурах T_5 и давлениях P_5 смеси за волной, варьируемых в диапазоне от 1300 до 2900 К и от 6 до 30 атм. Процесс распространения ударной волны регистрировался с помощью 5 пьезодатчиков давления и развертки излучения, записываемой на ICCD камеру (StreakStar II, LaVision GmbH). Кроме того, процесс образования конденсированных частиц регистрировался по ослаблению зондирующего лазерного излучения на длине волны 633 нм.

На рис.1 представлены регистрограммы излучения, записанные ICCD камерой в ацетилене при различных начальных давлениях. (На рис.1а для сравнения показана регистрограмма, записанная в сходном режиме C_3O_2 .) По вертикали отложено время в микросекундах, по горизонтали – расстояние в миллиметрах. Хорошо видно, что в ацетилене при начальном давлении 6 атм и температуре 1582 К (см. рис.1б) волна конденсации, которая ясно видна по интенсивному нагреву смеси, отделена от фронта ударной волны довольно широкой зоной (около 50 мм), в пределах области наблюдения практически не меняющейся со временем. Иными словами, в этих условиях волна конденсации не оказывает заметного влияния на инициирующую ударную волну, которая продолжает двигаться с постоянной скоростью. Попытки увеличить интенсивность ударной волны и

поднять начальную температуру за ударной волной вплоть до 2900 К не привели к сколько-нибудь заметному изменению в поведении ударной волны. Однако при увеличении давления в той же смеси до 30 атм даже при гораздо более низкой температуре 1312 К (рис.1с) картина принципиально меняется – волна конденсации быстро догоняет ударную волну, ускоряет ее и образует детонационно-подобную структуру с пиками излучения и давления на фронте, весьма аналогичную наблюдаемой в C_3O_2 при давлении 7.8 атм (см. рис.1а).

Для проверки соответствия наблюдаемых режимов течения параметрам детонационных волн в исследуемых смесях были проведены оценки на основании одномерной теории детонации Зельдовича–Неймана–Дёринга [7]. На рис.2 приведены сравнения наблюдаемых параметров – скорости волны и давления за ней с поведением адиабат Гюгонио для начальных смесей (кривые I), и для смесей после конденсации (кривые II). Прямые линии 2–5 соответствуют расчетной скорости отраженной ударной волны. Точки 6 и лучи 2–6 представляют экспериментально измеренные максимумы давления в пике и скорость фронта волны после ее ускорения. Точки P_{exp} показывают установившиеся величины давления, составляющие 45 атм в C_2H_2 и 9.7 атм в C_3O_2 , а точки C–J демонстрируют параметры детонации Чепмена–Жуге, вычисленные в одномерном приближении [7]. Хорошо видно, что в обеих смесях измеренные скорости детонации в пределах точности измерений совпадают с расчетными скоростями Чепмена–Жуге, расчетные давления, составляющие

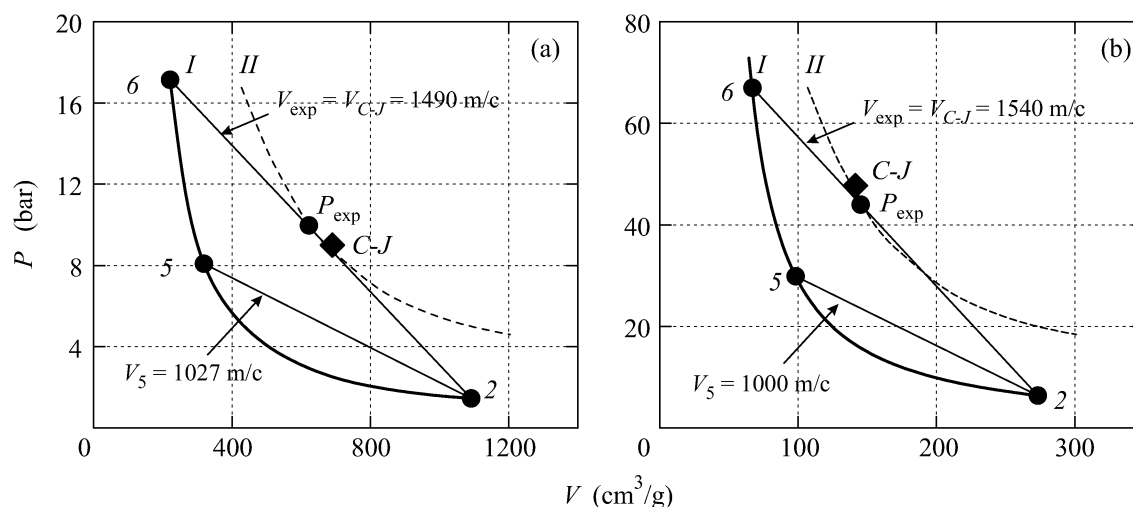


Рис.2. Адиабаты Гюгонио и наблюдаемые режимы детонации. Кривые *I* – адиабаты для начальных смесей, кривые *II* – для смесей после конденсации. (а) – смесь 20% C_2H_2 + Ar, $T_{C-J} = 2517$ К; (б) – смесь 20% C_3O_2 + Ar, $T_{C-J} = 2460$ К. Точки 2 – начальные состояния смесей перед ударной волной, точки 5 – замороженные параметры за ударной волной, точки 6 – пиковые значения давления за ускоренной волной, P_{exp} – установившиеся давления за детонационной волной; точки *C–J* – параметры Чепмена–Жуге

48 атм в C_2H_2 и 8.9 атм в C_3O_2 отличаются от измеренных значений менее, чем на 10%.

Полученные результаты свидетельствуют, что предельные давления возникновения детонации в ацетиле не оказываются существенно выше, чем в C_3O_2 , несмотря на большой тепловой эффект реакции (1), чем реакции (2). При этом наиболее вероятной причиной отличия процесса формирования детонационной волны в C_2H_2 и C_3O_2 является разница в скоростях тепловыделения, и для анализа этого процесса необходимо исследовать особенности кинетики конденсации углерода при пиролизе этих двух веществ. Основным источником информации о кинетике конденсации в проведенных экспериментах являются временные профили сигналов ослабления лазерного излучения I/I_0 , то есть отношения интенсивности прошедшего излучения I к падающему I_0 . Амплитуда этих сигналов позволяет найти объемную фракцию конденсированной фазы f_V :

$$f_V = -\frac{\ln(I/I_0)}{\varepsilon \cdot l}, \quad (3)$$

где ε – коэффициент поглощения углеродных частиц (для 633 нм равный $5.1 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$ [8]), а l – длина поглощения (то есть диаметр ударной трубы, составляющий 0.07 м). Временное изменение f_V определяет две величины – период индукции начала конденсации τ и эффективную константу скорости процесса конденсации k_f . На рис.3 приведен типичный временной профиль объемной фракции конденсированной фазы f_V в ацетиле за ударной волной. Пик в

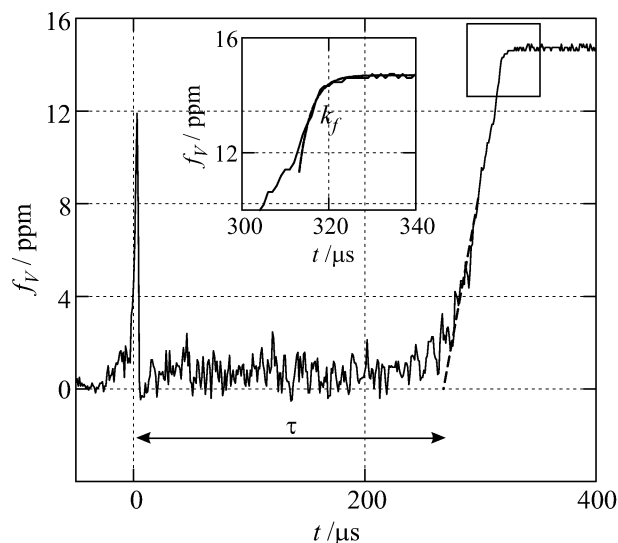


Рис.3. Типичный временной профиль объемной фракции конденсированного углерода, определенный по сигналу ослабления зондирующего лазерного излучения (см. формулу (4)) при пиролизе C_2H_2 за ударной волной и его обработка. Смесь 20% C_2H_2 + Ar. Температура и давление за ударной волной составляют 1562 К и 6.21 атм

момент прохождения фронта ударной волны связан с отклонением лазерного луча на градиенте плотности. После прохождения волны наблюдается длительный период индукции, определяемый как интервал между прохождением фронта ударной волны и точкой пересечения касательной к профилю сигнала в точке его

максимального наклона с осью времени. Далее следует резкий рост конденсированной фазы, константа скорости которого определяется путем экстраполяции поздних стадий процесса релаксационным уравнением

$$df_V/dt = k_f \cdot (f_V^\infty - f_V). \quad (4)$$

На рис.4 и 5 представлены результаты наших измерений величин τ и k_f в богатых смесях, содержа-

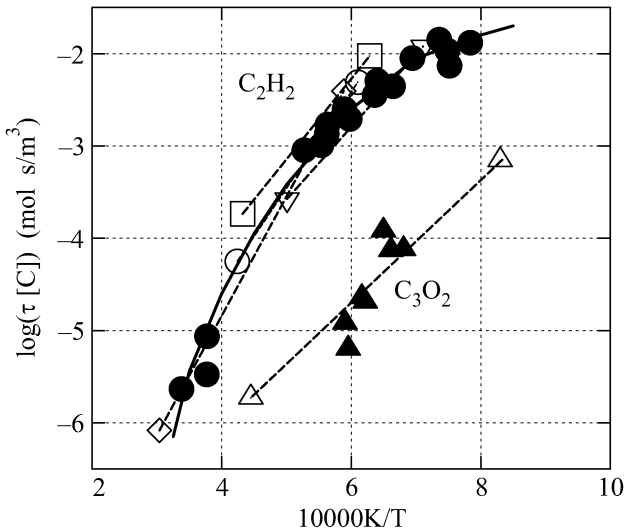


Рис.4. Измеренные периоды индукции в C_2H_2 (●) и C_3O_2 (▲) в сравнении с данными предшествующих работ для более разбавленных смесей: □ – 5% C_2H_2 [9]; ○ – (0.2–1%) C_2H_2 [10]; ▽ – 2% C_2H_2 [11]; ◇ – 10% C_2H_2 [12]; △ – (0.03–1%) C_3O_2 [13]. Сплошная кривая – аппроксимация данных настоящей работы

щих 20–30% конденсирующихся молекул в сравнении с измерениями, проведенными в предшествующих работах в более разбавленных смесях. Все данные отнесены к полной концентрации конденсирующегося углерода и представлены в аррениусовских координатах в зависимости от начальной температуры за ударной волной, не учитывающей тепловые эффекты процессов пиролиза и конденсации. На рис.4 приведены периоды индукции в ацетилене и C_3O_2 . Видно, что все результаты данной работы вполне согласуются с прежними измерениями, но, что самое важное, период индукции роста частиц в C_2H_2 во всем диапазоне измерений оказывается почти на 2 порядка больше, чем в C_3O_2 .

Совсем иначе выглядят данные о скорости конденсации (рис.5). В этом случае скорости, измеренные в богатых смесях, отнесенные к начальной температуре за ударной волной, оказываются существенно выше измерений, проведенных в бедных смесях. Кроме того, видно, что измеренные скорости

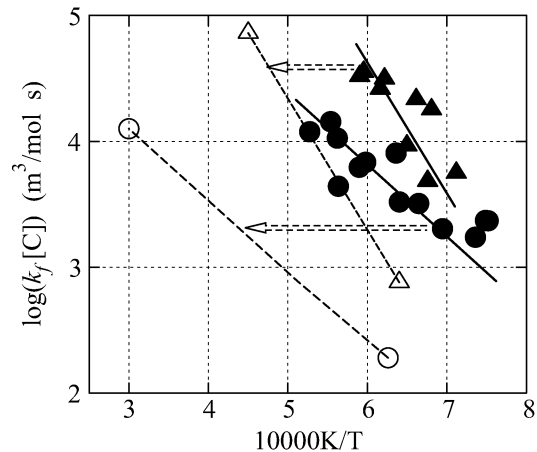


Рис.5. Константы скорости конденсации, измеренные в C_2H_2 (●) и C_3O_2 (▲) в сравнении с данными для разбавленных смесей (△ – (0.03–3%) C_3O_2 [13]; ○ – (0.2–1%) C_2H_2 [10]). Горизонтальные стрелки указывают возможный сдвиг реальной температуры смеси из-за тепловых эффектов конденсации

конденсации в ацетилене не намного ниже, чем в C_3O_2 .

Причину расхождения с данными в бедных смесях мы видим в существенном разогреве смеси на этой стадии процесса. Простые оценки, основанные на тепловых эффектах реакций (1) и (2), показывают, что рост температуры может достигать более 500 К в C_3O_2 и 800–1000 К в C_2H_2 . Стрелкой на рис. 5 показан сдвиг полученных значений k_f в результате увеличения реальной температуры смеси. Нетрудно видеть, что при этом они должны неплохо согласовываться с данными измерений в бедных смесях.

Из данного рассмотрения следует, что скорости конденсации в обеих смесях достаточно высоки и существенное тепловыделение на этой стадии реакции приводит к дополнительному автоускорению этого процесса. Таким образом, можно сделать вывод, что главная причина затруднения процесса формирования детонационной волны в ацетилене заключается отнюдь не в различии в скоростях конденсации, а в длительном периоде индукции, не сопровождающемся заметным тепловыделением.

Действительно, если при диссоциации C_3O_2 атомы и кластеры углерода являются уже первичными продуктами распада [14], которые тут же начинают конденсироваться в наночастицы, то продуктами распада C_2H_2 являются углеводородные радикалы, которые начинают полимеризоваться, но отнюдь не образуют углеродных частиц [15]. Эта стадия процесса не сопровождается заметным тепловыделением, однако пространственно разделяет фронт ударной волны и зону конденсации, ослабляя влияние горячих слоев

смеси на параметры ударной волны. В силу незначительных энергий активации реакций полимеризации, скорости этих процессов не очень сильно зависят от температуры, зато существенно ускоряются с ростом давления. В результате этого при начальном давлении за ударной волной, равном 6 атм, в области наблюдения существует нестационарная двухволновая конфигурация из ударной волны и следующей за ней волны конденсации (см. рис.1б). Увеличение давления до 30 атм и, соответственно, концентрации реагирующих частиц приводит к сужению зоны полимеризации и увеличению скорости ее прогресса со стороны зоны тепловыделения. Последующий рост температуры вызывает резкое уменьшение времени индукции (см. сплошную кривую на рис.4), по-видимому, обусловленное включением дополнительных механизмов полимеризации, имеющих высокие энергии активации. Коллапс зоны индукции и смыкание зоны тепловыделения с фронтом ударной волны в свою очередь приводит к быстрому формированию детонационной волны.

Заключение. Таким образом, в проведенных экспериментах исследован процесс формирования детонационной волны при термическом распаде углеродсодержащих веществ под действием выделения энергии конденсации углерода, без участия окислителя. Показано, что кинетика тепловыделения и ее взаимосвязь с динамикой формирования детонационной волны в этих условиях существенно отличаются от кинетики тепловыделения при ударно-волновом инициировании детонации в горючих топливно-воздушных смесях. Более детальный анализ взаимосвязи кинетики тепловыделения и динамики ударной волны, инициирующей процесс конденсации, должен явиться предметом специального исследования.

Авторы благодарят проф. Х.Г.Вагнера и др. Х.Яндер (Гёттингенский университет) за плодотворные дискуссии и др. Й. Дeppe (LaVision, GmbH) за предоставленную возможность измерений с использованием ICCD камеры. Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 09-03-00648-а и # 08-03-91955-ННИО-а, а также Программой Президиума РАН "Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества".

творные дискуссии и др. Й. Дeppe (LaVision, GmbH) за предоставленную возможность измерений с использованием ICCD камеры. Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 09-03-00648-а и # 08-03-91955-ННИО-а, а также Программой Президиума РАН "Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий и физика сильно сжатого вещества".

1. А. В. Емельянов, А. В. Еремин, А. А. Макеич, В. Е. Фортов, Письма в ЖЭТФ **87**, 556 (2008).
2. A. V. Emelianov, A. V. Eremin, V. E. Fortov et al., Phys. Rev. E Rapid Comm. **79**, 035303 (2009).
3. Б. А. Иванов, *Физика взрыва ацетилена*, М.: Изд. "Химия", 1969.
4. M. Berthelot and H. L. Le Chatelier, Comptes Rendus. **129**, 427 (1899).
5. E. Penny, Disc. Faraday Soc. **22**, 157 (1956).
6. В. Г. Кнопpe, М. С. Копылов, П. А. Теснер, ФГВ **13**, 863 (1977).
7. И. Н. Зверев, Н. Н. Смирнов, *Газодинамика горения*, М.: Изд-во МГУ, 1987.
8. S. C. Lee and C. L. Tien, Proc. Comb. Inst. **18**, 1159 (1981).
9. Y. Yoshizawa, H. Kawada, and M. Kurokawa, Proc. Comb. Inst. **17**, 1375 (1979).
10. V. G. Knorre, D. Tanke, Th. Thienel, and H. Gg. Wagner, Proc. Comb. Inst. **26**, 2303 (1996).
11. D. E. Fussey, A. J. Gosling, and D. Lampard, Combust. Flame **32**, 181 (1978).
12. T. Tanzawa and W. C. Gardiner, Jr., Proc. Comb. Inst. **17**, 563 (1979).
13. K. J. Dorge, D. Tanke, and H. Gg. Wagner, Z. Phys. Chem. **212**, 219 (1999).
14. G. Friedrichs and H. Gg. Wagner, Z. Phys. Chem. **203**, 1 (1998).
15. M. Frenklach, S. Taki, M. B. Durgaprasad, and R. A. Matuda, Combust. Flame **54**, 81 (1983).