

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.126

### МЕХАНИЗМ УСИЛЕНИЯ УДАРНОЙ ВОЛНЫ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ЗОНЫ ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ

© 2010 г. В. Я. Басевич, Б. В. Лидский, С. М. Фролов

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва*

*E-mail: Smfrol@chph.ras.ru*

Поступила в редакцию 09.12.2008

Дано теоретическое объяснение эффекту Щелкина–Соколика, согласно которому предетонационное расстояние зависит от продолжительности термической обработки взрывчатой смеси до ее зажигания внешним источником. Проведены газодинамические и кинетические расчеты прямого инициирования детонации в смеси *n*-пентан–кислород с использованием упрощенного и детального кинетического механизма окисления *n*-пентана. Показано, что термическая обработка смеси приводит к сокращению предетонационного расстояния, причем минимальное предетонационное расстояние достигается, если в момент прихода ударной волны в смеси возникает холодное пламя. Проведено сравнение расчетной и измеренной зависимостей предетонационного расстояния от времени предварительной термической обработки смеси и получено хорошее качественное согласие результатов. Обсуждена роль стеночных реакций.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно изучается возможность использования управляемого детонационного взрыва газовых и капельных взрывчатых смесей в силовых установках летательных аппаратов и в мощных импульсных горелочных устройствах [1, 2]. Одна из ключевых проблем на пути практического использования детонационного взрыва – обеспечение надежного перехода горения в детонацию (ПГД) при низкой энергии зажигания смеси (до 1 Дж) в относительно коротких трубах (длиной до 2–3 м). Известен целый ряд физических и химических способов, позволяющих в той или иной мере решить эту проблему. Физические способы включают уменьшение диаметра трубы [3], установку в трубе проволочной спирали [4] или турбулизирующих препятствий специальной формы [5], размещение в трубе нескольких расширительных камер [6], искривление трубы в виде витка или двух U-образных поворотов [7], применение импульсных наносекундных разрядов [8, 9] и др. К химическим относятся известные способы повышения чувствительности взрывчатой смеси за счет ее предварительной (до зажигания) подготовки: термической обработки [10], введения активных химических добавок [11], быстрого смешения с горячими продуктами горения [12], частичного разложения горючего на более активные промежуточные продукты [13], воздействия на окислитель электрическим разрядом или лазерным излучением с целью получения возбужденных молекул [14] и др. Подробный обзор соответствующих исследований приведен в [15].

В данной работе предпринята попытка дать количественное теоретическое объяснение эффекту Щелкина–Соколика [10], согласно которому предетонационное расстояние зависит от продолжительности термической обработки взрывчатой смеси до ее зажигания внешним источником. В статье [10] показано, что предварительная термическая подготовка горючей смеси перед искровым зажиганием может привести почти к двукратному сокращению длины ПГД. Ввиду того, что эта статья вышла в свет более 70 лет назад, мы считаем целесообразным привести здесь ее краткое описание.

#### 2. ЭФФЕКТ ЩЕЛКИНА–СОКОЛИКА

Эксперименты авторами работы [10] проводились в закрытой стеклянной трубке длиной 110 см и внутренним диаметром 20 мм, помещенной в электрическую печь с щелью для фоторегистрации распространения пламени и ПГД на движущуюся пленку. У одного из концов трубки находилась свеча зажигания. Исследуемая взрывчатая смесь представляла собой гомогенную смесь паров петролейного эфира (фракция, кипящая при 38–40°C, условно названная в [10] пентаном) с кислородом с коэффициентом избытка горючего  $\Phi \approx 1.1$ . Смесь составляли в резервуаре методом парциальных давлений и перепускали в трубку, нагретую до температуры  $T_0 = 325–400^\circ\text{C}$  (здесь и далее нижний индекс 0, относится к начальному состоянию). Продолжительность перепуска смеси из резервуара в трубку составляла 0.4–0.6 с. Давление и температуру выбирали такими, чтобы смесь претерпевала холодно-пламенное окисле-

ние, но не самовоспламенялась. Это достигалось при пониженных давлениях на уровне  $p_0 = 0.33–0.49$  атм. В предварительных опытах (без зажигания искрой) измеряли период индукции холодного пламени  $\tau$  – время от окончания перепуска до регистрации небольшого скачка давления с помощью чувствительного мембранного манометра. Появление холодного пламени сопровождалось повышением температуры на  $200–300^\circ\text{C}$  и слабым свечением газа. В зависимости от температуры и давления смеси в трубке период индукции холодного пламени изменялся в пределах от 0.4 до 3.6 с. В основной серии опытов с искровым зажиганием смеси варьировали три параметра: задержку зажигания  $t_i$  – время от окончания перепуска до момента зажигания, – а также начальную температуру  $T_0$  и давление  $p_0$  смеси. После зажигания смеси у закрытого конца трубки сначала наблюдалось ускоренное распространение пламени. Детонация возникала в области между ударной волной и фронтом пламени и идентифицировалась при фоторегистрации по возникновению нового фронта яркого свечения с сильно отличающимся наклоном, а также по возникновению волны ретонации, распространяющейся в обратном направлении. Длину преддетонационного участка  $S$  определяли по фоторегистрации процесса как расстояние от свечи зажигания до места, на котором резко изменялся наклон светящегося фронта.

Результаты опытов [10] при  $T_0 = 335^\circ\text{C}$  и  $p_0 = 0.42$  атм представлены на рис. 1 в виде зависимости длины преддетонационного участка от задержки зажигания  $t_i$ . Вследствие погрешности измерения  $\tau$  момент появления холодного пламени отмечен на рис. 1 заштрихованной полосой, охватывающей интервал времени около  $\sim 0.2$  с. Основным результатом опытов [10] – “резкое сокращение преддетонационного расстояния при зажигании смеси непосредственно после возникновения холодного пламени и, наоборот, его удлинение, вплоть до исчезновения детонации при зажигании смеси значительное время спустя после холодного пламени” (цит. по [16]). Интересно, что при зажигании смеси до возникновения холодного пламени ( $t_i < \tau$ ) измеренная скорость детонации  $D$  на длине  $L > S$  составила  $1970$  м/с, а при зажигании после холодного-пламенного окисления ( $t_i > \tau$ ) она оказалась на 13% меньше:  $D = 1720$  м/с.

Обнаруженный эффект резкого сокращения преддетонационного расстояния (далее – эффект Шелкина–Соколика) авторы объяснили тем, что холодно-пламенная стадия окислительного процесса значительно влияет на реакционно-кинетические свойства смеси. С одной стороны, в течение периода индукции холодного пламени в смеси появляются активные продукты окисления типа гидропероксидов, последующий распад которых в холодном пламени приводит к образова-

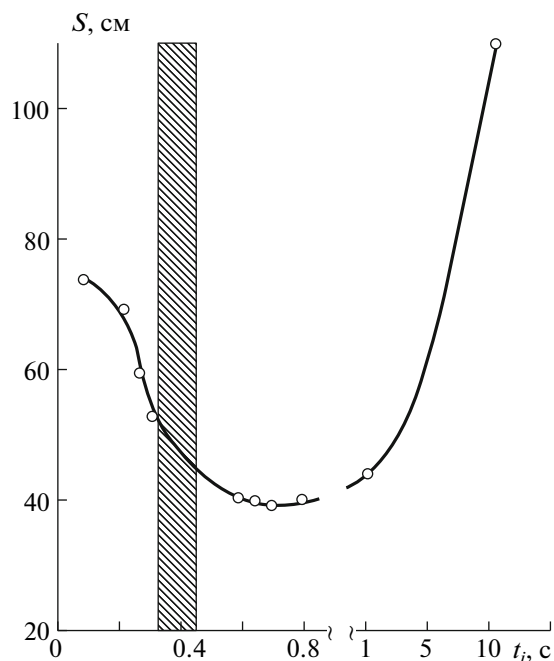


Рис. 1. Зависимость преддетонационного расстояния  $S$  от задержки зажигания  $t_i$  [10]. Смесь  $\text{C}_5\text{H}_{12}:\text{8O}_2$ , начальная температура  $T_0 = 608$  К, начальное давление  $p_0 = 0.42$  атм. Заштрихованная полоса соответствует периоду индукции холодного пламени.

нию новых активных центров, ускорению реакций окисления и, следовательно, к повышению детонационной способности смеси. С другой стороны, отмеченное уменьшение скорости детонации при зажигании смеси сразу после холодно-пламенной стадии свидетельствует о потерях той части теплоты сгорания, которая выделилась в холодном пламени (до 10%), а, следовательно, о снижении температуры горения и скорости ламинарного пламени. Согласно [10], существование минимума на кривой  $S(t_i)$  обусловлено доминирующим влиянием первого из указанных факторов в течение времени около  $t_i - \tau \leq 0.5$  с. При  $t_i - \tau > 0.5$  с доминирующим становится влияние второго фактора. Кроме того, вследствие продолжения окислительного процесса, следующего за холодным пламенем, в горючей смеси появляются более стабильные продукты типа альдегидов и спиртов, и ее детонационные свойства вырождаются [16].

Отметим, что результаты экспериментов работы [10] были недавно подтверждены в исследовании [17].

### 3. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для количественного описания эффекта Шелкина–Соколика была сформулирована следующая задача.

Рассматривали прямую трубку длиной  $L$ , заполненную гомогенной смесью  $n$ -пентан–кислород при начальном давлении  $p_0$  и начальной температуре  $T_0$ . Считали, что трубка закрыта с обоих концов и теплоизолирована. Ввиду того что в опытах [10] детонация возникала в области между ударной волной и фронтом ускоряющегося пламени, для упрощения задачи искровое зажигание смеси и ускоренное распространение пламени исключали из рассмотрения. Вместо этого рассматривали распространение ударной волны с некоторой заданной начальной интенсивностью от одного из закрытых концов трубки ( $x = 0$ ). Интенсивность ударной волны выбирали на основе известного факта, что для прямого инициирования детонации в стехиометрических топливно-кислородных смесях необходимы ударные волны, обеспечивающие температуру ударно сжатой смеси на уровне 1100–1200 К. При нормальных начальных условиях такая температура достигается в ударных волнах с числом Маха ( $M$ ), равным 3.2–3.5, а при повышенных начальных температурах (в опытах [10]:  $T_0 = 600$ –900 К) – в ударных волнах с  $M = 1.8$ –2.4.

Ударную волну инициировали, предусматривая в начальный момент времени  $t = 0$  зону с повышенным давлением  $p = p_s$  и плотностью  $\rho = \rho_s$  на участке  $x \in [0, \delta]$ ,  $\delta \in L$ . Считали, что реагирующий газ подчиняется уравнению состояния идеального газа и обладает молекулярной вязкостью и теплопроводностью. Ввиду того что реагирующий газ состоит из нескольких компонентов – исходных веществ и продуктов реакции, – учитывали многокомпонентную молекулярную диффузию компонентов смеси. Турбулентный перенос массы, количества движения и энергии на этом этапе исследований не учитывали. Для описания двухстадийного самовоспламенения смеси  $n$ -пентан–кислород использовали полуэмпирический кинетический механизм [18], моделирующий и низкотемпературное, и высокотемпературное окисление  $n$ -пентана.

С учетом принятых допущений для решения задачи рассматривали следующую систему нестационарных одномерных уравнений течения.

Уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) = 0. \quad (1)$$

Уравнение сохранения количества движения

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Уравнения сохранения химических компонентов

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = -u \frac{\partial y_i}{\partial x} + \frac{\omega_i}{\rho} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x}(\rho V_i y_i). \quad (3)$$

Уравнение сохранения энергии

$$\begin{aligned} C_V \frac{\partial T}{\partial t} = & -C_V u \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{1}{\rho} \sum_i \left( h_i - \frac{R_0 T}{w_i} \right) \omega_i - \\ & - \frac{1}{\rho} \frac{\partial T}{\partial x} \sum_i \rho C_{p_i} V_i y_i - \frac{1}{\rho} R_0 T \sum_i \frac{1}{w_i} \frac{\partial}{\partial x}(\rho V_i y_i) + \\ & + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\partial u}{\partial x} R_0 T \sum_i \frac{y_i}{w_i} + \frac{4\mu}{3\rho} \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Уравнение состояния идеального газа

$$p = \rho R_0 T \sum_i \frac{y_i}{w_i}. \quad (5)$$

В этих уравнениях  $t$  – время,  $x$  – продольная координата,  $\rho$  – плотность,  $u$  – скорость,  $p$  – давление,  $T$  – температура,  $C_V$  – теплоемкость смеси при постоянном объеме,  $R_0$  – универсальная газовая постоянная,  $h_i$ ,  $y_i$ ,  $V_i$ ,  $w_i$ ,  $C_{p_i}$  и  $\omega_i$  – энтальпия, массовая концентрация, скорость диффузии, молекулярная масса, теплоемкость при постоянном давлении и суммарная скорость химического превращения  $i$ -го компонента смеси,  $\mu$  и  $\lambda$  – коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности смеси.

Введем следующие обозначения:

$$C = \sum_i \frac{y_i}{w_i},$$

$$a_{ij} = -\frac{y_i}{w_i D_{ij} C} \quad (i \neq j),$$

$$a_{ii} = \sum_{i \neq j} \frac{y_i}{w_i D_{ij} C},$$

$$g_i = \frac{\partial y_i}{\partial x} - y_i \frac{\partial C}{\partial x},$$

где  $D_{ij}$  – коэффициент бинарной диффузии  $i$ -го компонента смеси в  $j$ -м компоненте. Тогда

$$\sum_j a_{ij} y_j V_j = g_i$$

и

$$\sum_j y_j V_j = 0.$$

Для расчета коэффициентов молекулярного переноса  $\mu$ ,  $\lambda$  и  $D_{ij}$  использовали формулы, приведенные в [19].

Система уравнений (1)–(5) подчиняется следующим граничным условиям:

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \rho}{\partial x} \right|_{x=L} = 0, \quad u(0) = u(L) = 0, \quad (6)$$

$$\left. \frac{\partial y_i}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial y_i}{\partial x} \right|_{x=L} = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=L} = 0,$$

и начальным условиям:

при  $t = 0$  и  $0 \leq x \leq \delta$ :  $u(0, x) = 0$ ,  $\rho(0, x) = \rho_s$ ,

$$y_i(0, x) = y_{i0}^*(0, x), \quad T(0, x) = T_0^*; \quad (7)$$

при  $t = 0$  и  $\delta < x \leq L$ :  $u(0, x) = 0$ ,  $\rho(0, x) = \rho_0^*$ ,

$$y_i(0, x) = y_{i0}^*(0, x), \quad T(0, x) = T_0^*.$$

Начальные концентрации компонентов  $y_{i0}$  рассчитывали по заданному коэффициенту избытка горючего  $\Phi$ . Предварительная термическая обработка взрывчатой смеси (как в [10]) может приводить к изменению начальных значений переменных, и это следует учитывать при решении задачи. Начальные значения переменных  $y_{i0}^*$ ,  $\rho_0^*$  и  $T_0^*$  соответствуют значениям после предварительной термической обработки смеси.

Отметим одну особенность системы уравнений (1)–(5). Уравнения неразрывности и сохранения количества движения (при  $\mu = 0$ ) – дифференциальные уравнения первого порядка. При этом для переменных  $\rho$  и  $u$  формулируются по два граничных условия. Чтобы продемонстрировать корректность поставленной задачи, продолжим распределения переменных  $\rho$ ,  $p$ ,  $T$  и  $y_i$  на отрезок  $[-L, 0]$  четным образом (например,  $\rho(-x) = \rho(x)$ ), а распределение переменной  $u$  – нечетным образом (например,  $u(-x) = -u(x)$ ). Легко видеть, что все уравнения сохраняют четность и нечетность. Далее продолжим распределения указанных переменных  $2L$ -периодическим образом. При такой постановке задачи определяющие уравнения описывают распределения  $2L$ -периодических функций, и сформулированные граничные условия будут выполнены автоматически.

Для упрощения численного решения задачи сделаем следующую замену переменных:

$$\phi = \frac{P}{\rho}, \quad z_p = \rho \exp\left(\frac{u}{\sqrt{\phi}}\right), \quad z_m = \rho \exp\left(-\frac{u}{\sqrt{\phi}}\right).$$

Тогда на участке  $x \in [0, L]$  получим

$$\frac{\partial z_p}{\partial t} = -(u + \sqrt{\phi}) \frac{\partial z_p}{\partial x} - z_p \left[ u \frac{\partial \phi}{\partial t} + (u^2 + u\sqrt{\phi} + 2\phi) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] / 2\phi\sqrt{\phi},$$

$$\frac{\partial z_m}{\partial t} = (u + \sqrt{\phi}) \frac{\partial z_m}{\partial x} + z_m \left[ u \frac{\partial \phi}{\partial t} + (u^2 - u\sqrt{\phi} + 2\phi) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] / 2\phi\sqrt{\phi}.$$

При этом  $z_p(0) = z_m(0)$ ,  $z_p(L) = z_m(L)$ , и

$$\left. \frac{\partial(z_p + z_m)}{\partial x} \right|_{x=0} + \left. \frac{\partial(z_p + z_m)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0.$$

Определим величину  $z$  как  $2L$ -периодическую функцию со следующими значениями на отрезке  $[-L, L]$ :

$$z(x) = \begin{cases} z_p(x) & \text{при } x \geq 0 \\ z_m(x) & \text{при } x \leq 0. \end{cases}$$

Тогда

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -(u + \sqrt{\phi}) \frac{\partial z}{\partial x} + \frac{4}{3} \frac{\mu}{\rho\sqrt{\phi}} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} z - \frac{z}{2\phi\sqrt{\phi}} \left( u \frac{\partial \phi}{\partial t} + (u^2 + u\sqrt{\phi} + 2\phi) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right). \quad (8)$$

Подчеркнем, что граничные условия для этого уравнения выполняются автоматически. Уравнение (8) заменяет в исходной системе уравнений уравнения (1) и (2) для переменных  $\rho$  и  $u$ . Эти переменные вычисляются по формулам

$$\rho(x) = \sqrt{z(x)z(-x)},$$

$$u(x) = \frac{\sqrt{\phi}}{2} \ln \frac{z(x)}{z(-x)}.$$

Если ввести обозначение  $a = u + \sqrt{\phi}$ , то уравнение (8) можно решать вдоль кривых, описываемых уравнением

$$\frac{\partial x}{\partial t} = a(t; x(t)).$$

В этом случае (8) представляется в простом виде

$$\frac{\partial z}{\partial t} = zu \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\sqrt{\phi}} \right) + \left( \frac{4}{3} \frac{\mu}{\rho\sqrt{\phi}} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial}{\partial x} (\sqrt{\phi}) \right) z.$$

Поставленную задачу решали численно методом конечных разностей с первым порядком аппроксимации по времени и по пространству. Использовали неравномерную адаптивную расчетную сетку с автоматическим сгущением узлов в области высоких градиентов зависимых переменных и автоматическим выбором шага интегрирования по времени.

Механизм окисления и горения *n*-пентана

№	Реакция	$A_i$ , моль, л, с	$m_i$	$E_i$ , ккал/моль	$n_i$	Примечание
1	$C_5H_{12} + 5.5O_2 \rightarrow 5CO + 6H_2O$	$3.64 \cdot 10^{10}$ $1.72 \cdot 10^{12}$	0 0	27 45	0 0	$T < 950$ К $T > 950$ К
2	$H_2 + H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	$7.00 \cdot 10^{13}$	0	21	-0.5	
3	$CO + CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	$8.50 \cdot 10^{12}$	0	21	-1.5	
4	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	41.5	-1	
-4	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	$3.10 \cdot 10^{13}$	0	49.1	-1	
5	$H_2O + M \rightarrow H + OH + M$	$2.85 \cdot 10^{15}$	0	120	0	
-5	$H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	$3.6 \cdot 10^{13}$	-1	0	0	

Примечание. Константа скорости реакции:  $k_i = A_i p^{n_i} \exp(-E_i/RT)$ . Скорость реакции № 1:  $W_1 = k_1 [C_5H_{12}] [O_2]$ .

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Полуэмпирический механизм окисления *n*-пентана

Полуэмпирический кинетический механизм двухстадийного окисления *n*-пентана и кинетические параметры реакции представлены в табл. Механизм построен по принципу, предложенному в [18], с изменением константы скорости лимитирующей реакции на границе низких и высоких температур (температура “переключения” равна 950 К). Механизм включает 7 реакций. Расчеты задержек самовоспламенения  $\tau_{ign}$  по этому механизму, проведенные с помощью стандартной кинетической программы для разных температур и давлений (рис. 2), показали удовлетворительное

согласие с известными экспериментальными данными [20, 21]. В расчетах полагали, что в процессе реакции  $p = \text{const}$ .

Кинетический расчет окисления стехиометрической смеси *n*-пентан–кислород с учетом теплоотдачи в стенку реактора в условиях [10] показал, что в определенный момент времени возникает холодное пламя (рис. 3). Коэффициент теплоотдачи в расчете соответствовал его значению в неподвижной среде:  $\alpha = 2370$  Вт/м<sup>3</sup>; с возникновением холодного пламени при  $t \approx 0.15$ – $0.21$  с температура вещества возрастала от начального значения 608 К до максимального – 930 К (см. рис. 3).

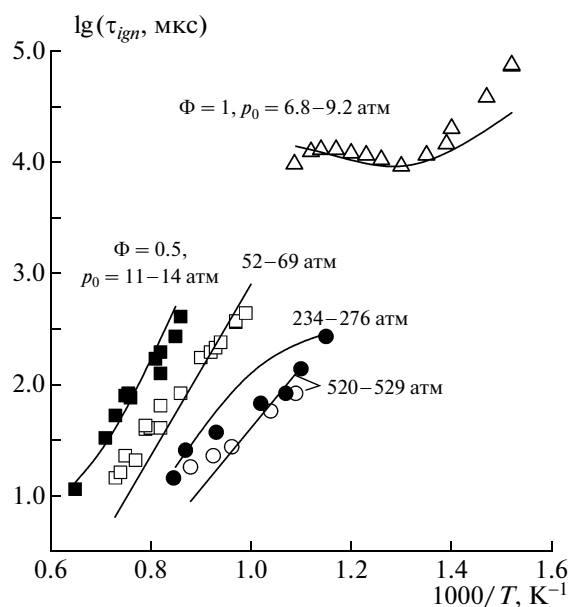


Рис. 2. Расчетные (кривые) и измеренные (точки) времена задержек самовоспламенения *n*-пентана при разных температурах и давлениях. Эксперименты с  $\Phi = 1.0$  [21] и  $0.5$  [22].

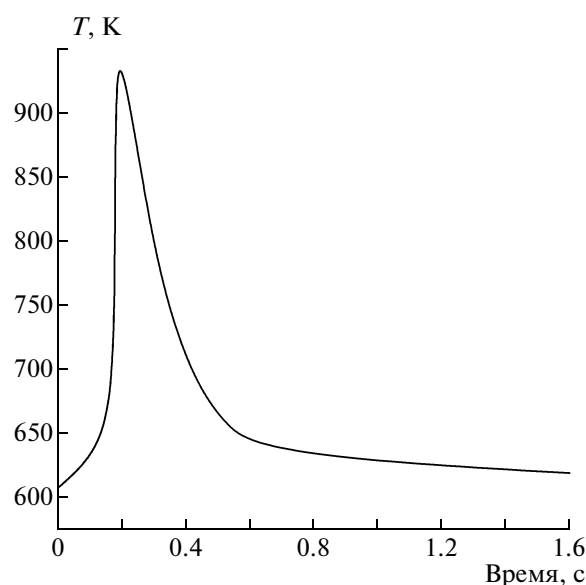
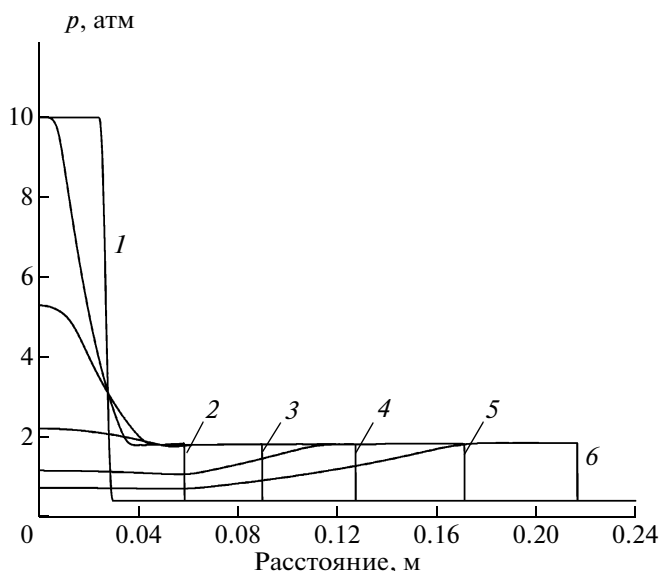
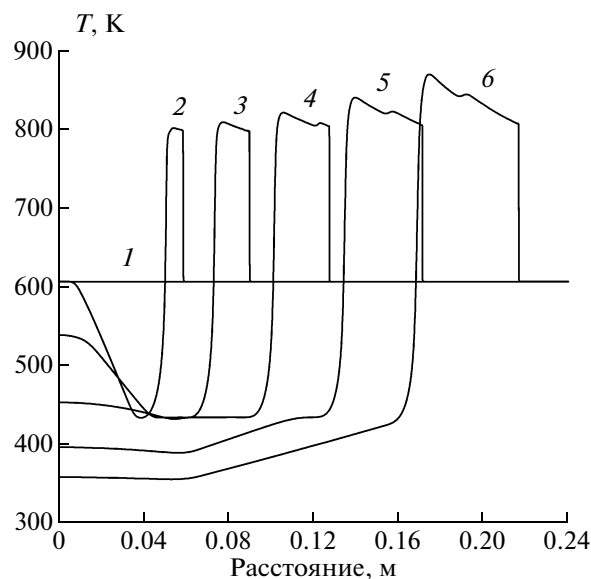


Рис. 3. Расчетная зависимость температуры от времени при окислении стехиометрической смеси  $C_5H_{12}:8O_2$  при  $T_0 = 608$  К и  $p_0 = 0.42$  атм.



**Рис. 4.** Расчетные профили давления в ударной волне в отсутствие предварительной термической обработки стехиометрической смеси *n*-пентан–кислород ( $t_i = 0$ ) при  $T_0 = 608$  К и  $p_0 = 0.42$  атм. Моменты времени, мкс: 1–0, 2–43.4, 3–87.2, 4–141, 5–204, 6–270.



**Рис. 5.** Расчетные профили температуры в ударной волне в отсутствие предварительной термической обработки стехиометрической смеси *n*-пентан–кислород ( $t_i = 0$ ) при  $T_0 = 608$  К и  $p_0 = 0.42$  атм. Моменты времени, мкс: 1–0, 2–43.4, 3–87.2, 4–141, 5–204, 6–270.

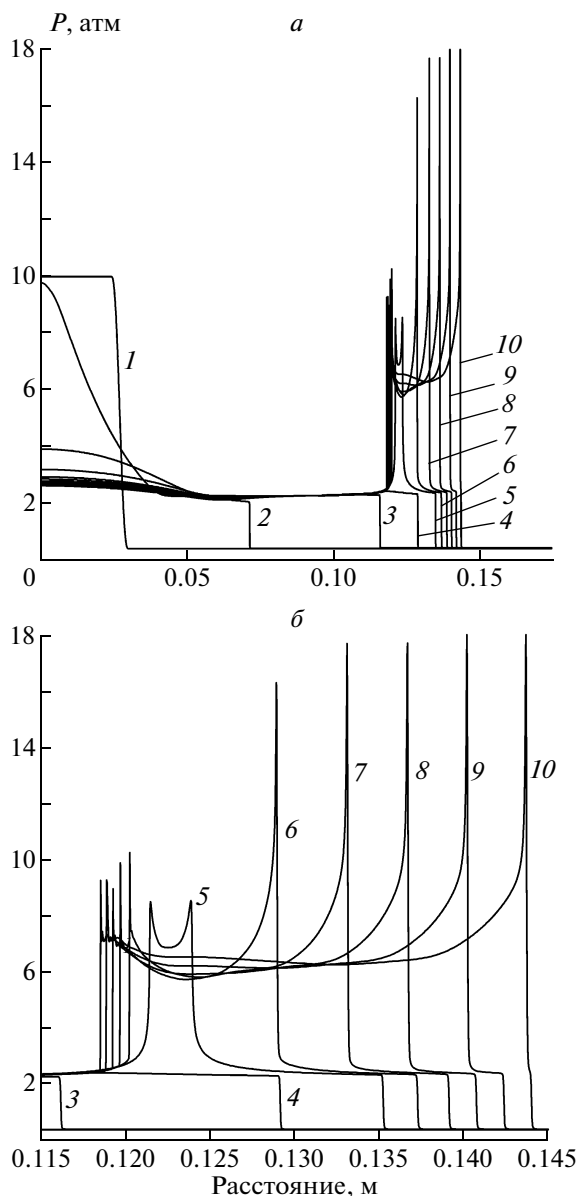
#### **Распространение ударной волны смеси *n*-пентан–кислород**

С использованием кинетического механизма (см. табл.) была проведена серия численных расчетов распространения ударной волны по трубке, заполненной смесью *n*-пентан–кислород. В расчетах использовали следующие начальные значения параметров:  $L = 0.24$  м,  $\delta = 0.03$  м,  $T_0 = 608$  К,  $p_0 = 0.42$  атм,  $p_s = 10$  атм,  $\Phi = 1$ . Для моделирования влияния предварительной термической обработки взрывчатой смеси на начальные значения переменных в (см. условия (7)) применяли стандартную кинетическую программу: ударную волну инициировали в смеси состава  $y_{i0}^*$ , плотностью  $\rho_0^*$  с температурой  $T_0^*$ ; параметры получены из кинетического расчета за время, равное задержке зажигания  $t_i$  в опытах [10] (см. выше).

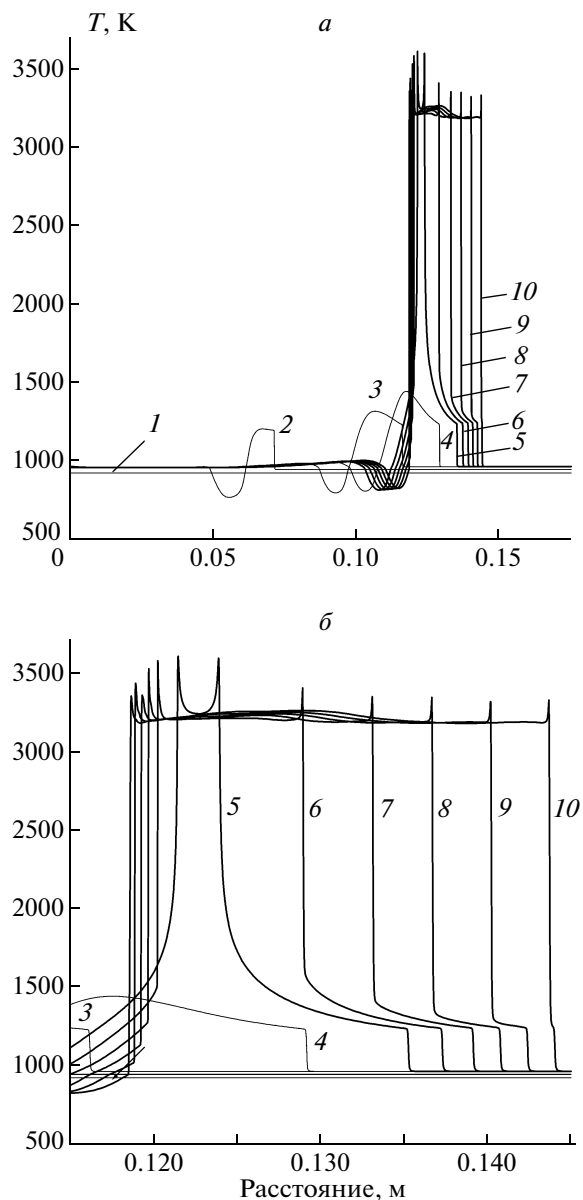
Расчетные профили давления и температуры в трубке в разные моменты времени при  $t_i = 0$ , т.е. при  $y_{i0}^* = y_{i0}$ ,  $\rho_0^* = \rho_0$  и  $T_0^* = T_0$  (предварительная термическая обработка смеси отсутствует) представлены на рис. 4 и 5. Видно, что в отсутствие предварительной термической обработки смеси профили давления в ударной волне мало отличаются от профилей в случае, когда волна распространяется в инертном газе. Однако на профилях температуры (см. рис. 5) обнаруживается тепло-выделение вследствие холодно-пламенных реак-

ций за фронтом ударной волны: до прихода волны на правую стенку температура за фронтом возрастает на 70–80 К, но самовоспламенения за ударной волной не происходит. В соответствии с определением преддетонационного участка, использованным в [10], в рассматриваемом расчете было принято  $S > L = 0.24$  м.

Расчетные профили давления и температуры в трубке в разные моменты времени при  $t_i = 0.2$  с, т.е. при предварительной термической обработке смеси в течение времени, за которое в трубке возникает холодное пламя (см. рис. 3), представлены на рис. 6 и 7. Кинетический расчет показал, что к моменту времени  $t_i = 0.2$  с смесь разогревается холодным пламенем до  $T_0^* \approx 900$  К (см. кривую 1 на рис. 7, а), а ее состав изменяется. В момент времени  $t \approx 0.200119$  с, т.е. через промежуток времени  $\Delta t \approx 119$  мкс после начала распространения ударной волны (см. кривые 5 на рис. 6 и 7), за ее фронтом происходит самовоспламенение. В результате самовоспламенения в ударно сжатом газе быстро формируются две взрывных волны: волна пересжатой детонации, догоняющая первичную ударную волну, и волна ретонации, распространяющаяся в обратном направлении. Относительно низкое избыточное давление в пересжатой детонационной волне (~17–18 атм) связано с низкой плотностью смеси перед фронтом. При  $\Delta t > 129$  мкс по трубке по направлению к правому концу распространяется самоподдерживающаяся детонационная волна, причем расчетная средняя скорость детонации



**Рис. 6.** Расчетные профили давления в ударной волне при предварительной термической обработке стехиометрической смеси *n*-пентан–кислород ( $t_i = 0.2$  с) при  $T_0 = 608$  К и  $p_0 = 0.42$  атм. Моменты времени, с: 1 – 0.2, 2 – 0.200050, 3 – 0.200098 (2), 4 – 0.200112, 5 – 0.200119, 6 – 0.200121, 7 – 0.200123, 8 – 0.2001247, 9 – 0.2001261, 10 – 0.2001281. *a* – вся динамика ударной волны, *б* – возникновение детонации.

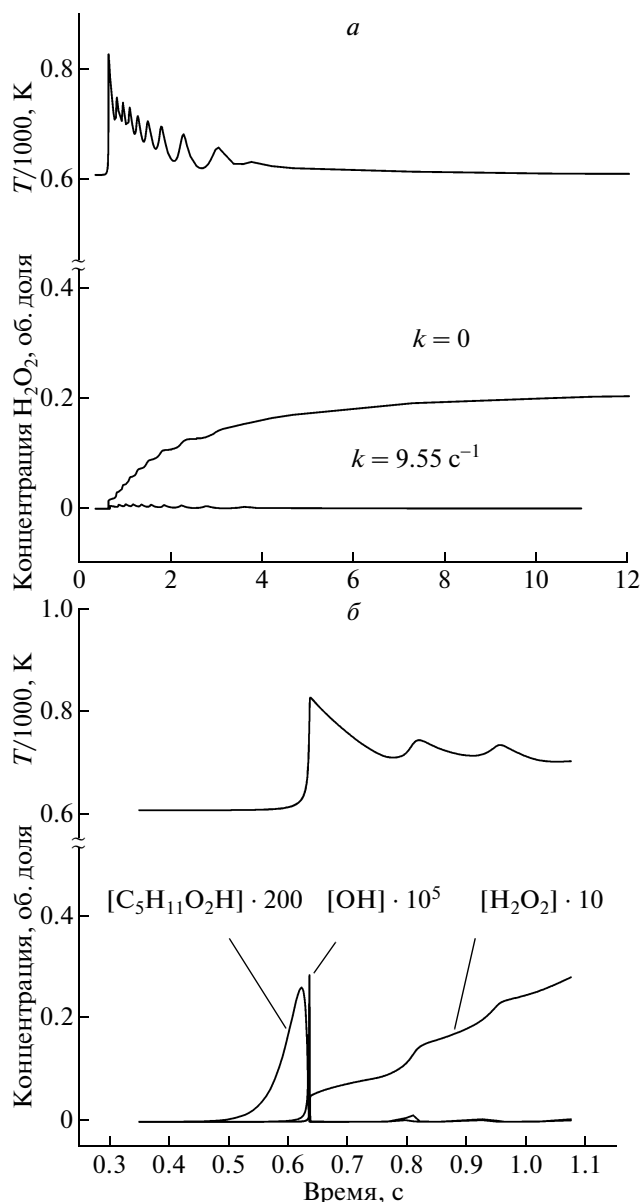


**Рис. 7.** Расчетные профили температуры в ударной волне при предварительной термической обработке стехиометрической смеси *n*-пентан–кислород ( $t_i = 0.2$  с) при  $T_0 = 608$  К и  $p_0 = 0.42$  атм. Момент времени, с: 1 – 0.2, 2 – 0.200050, 3 – 0.200098 (2), 4 – 0.200112, 5 – 0.200119, 6 – 0.200121, 7 – 0.200123, 8 – 0.2001247, 9 – 0.2001261, 10 – 0.2001281. *a* – вся динамика ударной волны, *б* – возникновение детонации.

(~1990 м/с) очень близка к измеренному значению 1970 м/с [10]. В соответствии с определением преддетонационного участка, использованным в [10], в рассматриваемом расчете  $S \approx 0.122$  м. Таким образом, из сравнения результатов, представленных на рис. 4, 5 и рис. 6, 7, можно заключить, что предварительная термическая обработка смеси в холодном пламени улучшает условия возникновения детонации.

#### *Детальный механизм окисления *n*-пентана*

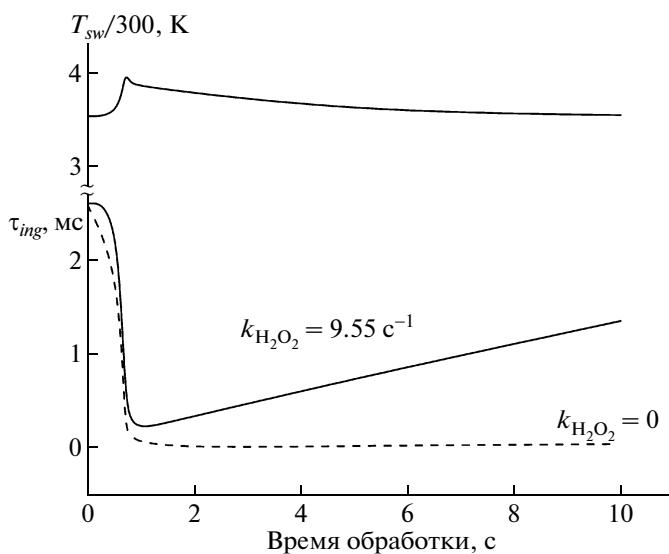
Чтобы решить вопрос о влиянии химии холодно-пламенного окисления и возникающих промежуточных продуктов на распространение ударной волны в смеси пентан–кислород, использовали детальный кинетический механизм, предложенный в [22]. Этот механизм описывает газофазную кинетику окисления и горения пентана и включает 387 обратимых элементарных реакций между 77 компо-



**Рис. 8.** Расчетные зависимости температуры и концентрации пероксида водорода от времени при  $k = 0$  и  $k = 9.55 \text{ c}^{-1}$  (а), а также концентрации алкилгидропероксида и гидроксила при  $k = 0$  (б) для стехиометрической *n*-пентано-кислородной смеси при  $T_0 = 608 \text{ К}$  и  $p_0 = 0.42 \text{ атм}$ .

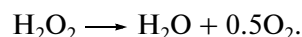
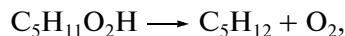
нентами. Авторы работы [10] проводили эксперименты при относительно низком начальном давлении в трубке небольшого диаметра; но в общем случае необходимо учитывать не только теплоотдачу в стенку, но и стеночные реакции гибели активных продуктов.

Реакции на стенках при окислении углеводов изучены недостаточно полно. Поэтому ограничились рассмотрением лишь двух эффективных диффузионных реакций распада алкил-



**Рис. 9.** Расчетные зависимости температуры на фронте ударной волны  $T_{sw}$  и задержек самовоспламенения стехиометрической смеси *n*-пентан–кислород  $\tau_{ign}$  за ударной волной от длительности предварительной термической обработки смеси  $t_i$  при  $k = 0$  и  $k = 9.55 \text{ c}^{-1}$ . Начальные параметры смеси:  $T_0 = 608 \text{ К}$  и  $p_0 = 0.42 \text{ атм}$ .

гидропероксида  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{H}$  и пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием стабильных продуктов



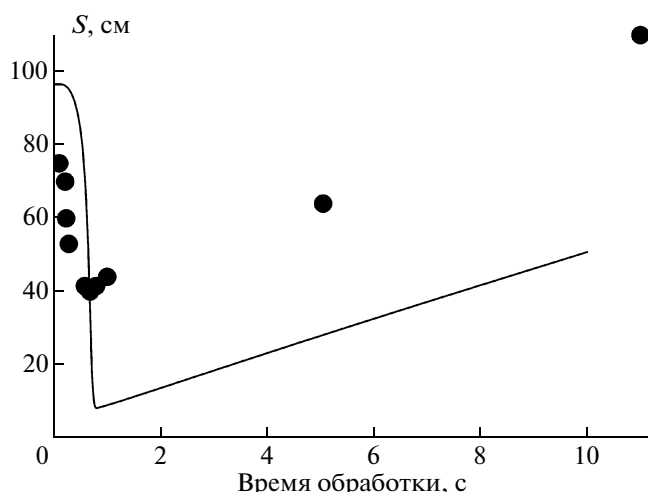
Диффузионную константу скорости для таких реакций обычно принимают равной [23]

$$k = 23.2 \frac{D}{d^2},$$

где  $D$  – характерный коэффициент диффузии и  $d$  – диаметр реактора.

Расчетные зависимости температуры и концентрации перекиси водорода от времени при двух значениях константы скорости гибели пероксидов на стенке  $k = 0$  и  $k = 9.55 \text{ c}^{-1}$  для условий опытов [10] представлены на рис. 8. Расчеты проведены с помощью стандартной кинетической программы в предположении, что процесс протекает при постоянном давлении. Холодное пламя возникает в виде многократно повторяющихся вспышек, так называемых “многократных” холодных пламен (см. рис. 8, а). Результаты тех же расчетов с большим временным разрешением показаны на рис. 8, б. Холодное пламя возникает благодаря распаду накопившегося по ходу процесса алкилгидропероксида с образованием группы  $\text{OH}$ , при этом резко увеличивается скорость окисления и повышается температура. После первой вспышки холодного пламени алкилгидро-





**Рис. 10.** Расчетная (кривая) и измеренная (точки [10]) зависимости преддетонационного расстояния  $S$  от длительности предварительной термической обработки  $t_i$  стехиометрической смеси *n*-пентан–кислород при  $T_0 = 608$  К и  $p_0 = 0.42$  атм.

пероксида образуется мало, но наблюдается рост концентрации пероксида водорода и ее последующий спад вследствие гибели на стенке.

К сожалению, ввиду громоздкости детального кинетического механизма его не удалось использовать в газодинамических расчетах распространения ударной волны в трубке, заполненной смесью пентан–кислород. Вместо этого выполнили серию кинетических расчетов.

Сначала при заданных начальных значениях температуры и давления, соответствующих опытам [10], рассчитали изменение состава и температуры смеси во времени. Это позволило получить информацию о влиянии длительности предварительной термической обработки (задержки зажигания  $t_i$ ) на температуру и состав смеси. Далее, задавшись некоторой фиксированной скоростью ударной волны в диапазоне чисел Маха от 1.8 до 2.4 (см. выше), провели серию расчетов самовоспламенения термически обработанных смесей за ударной волной.

Результаты расчетов представлены на рис. 9 в виде зависимостей температуры на фронте ударной волны  $T_{sw}$  и задержек самовоспламенения смеси  $\tau_{ign}$  за ударной волной от длительности предварительной термической обработки смеси  $t_i$ . Задержки самовоспламенения рассчитаны для двух разных значений константы скорости гибели пероксидов на стенке:  $k = 0$  и  $k = 9.55$  с<sup>-1</sup>. Для скорости ударной волны приняли значение  $D_{sw} = 1025$  м/с ( $M \approx 2.3$  при  $T_0 = 608$  К). При принятых условиях температура на фронте ударной волны  $T_{sw}$  лежит в диапазоне, требуемом для прямого инициирования детонации в кислородных смесях углеводородов, т.е. 1100–1200 К (см. рис. 9). Зависимости

температуры  $T_{sw}$  и задержки самовоспламенения  $\tau_{ign}$  от  $t_i$  немонотонны. Значение  $T_{sw}$  достигает максимума в момент, когда температура холодного пламени максимальна. При  $k = 0$  минимум на кривой  $\tau_{ign}(t_i)$  выражен очень слабо, тогда как при  $k = 9.55$  с<sup>-1</sup> он ярко выражен и также достигается в момент, близкий к появлению холодного пламени.

В соответствии с определением преддетонационного участка  $S$ , использованным в [10], место возникновения детонации соответствует месту самовоспламенения смеси за ударной волной. Для получения функции  $S(t_i)$  по зависимости  $\tau_{ign}(t_i)$  (как на рис. 9) можно использовать формулу

$$S = D_{sw} \rho_0 \frac{\tau_{ign}}{\rho_{sw}},$$

где  $\rho_{sw}$  — плотность смеси за фронтом ударной волны. Расчетная (кривая) и измеренная (точки [10]) зависимости  $S(t_i)$  приведены на рис. 10. Расчетная зависимость соответствует случаю с  $k = 9.55$  с<sup>-1</sup>. Видно, что результаты расчета качественно хорошо согласуются с опытными данными [10], несмотря на то что расчетная зависимость  $S(t_i)$  не учитывает расстояние, на котором ударная волна формируется и достигает скорости  $D_{sw}$ . Напомним, что в экспериментах [10] детонацию инициировали не ударной волной, а получали в результате перехода горения в детонацию. Особенно важно, что минимальное значение  $S$  и в расчетах, и в опытах [10] достигается при близких значениях  $t_i$ .

Проведенные расчеты приводят к интересному заключению. Если учитывать только теплоотдачу в стенку трубки и не учитывать гибель пероксидов на стенке ( $k = 0$ ), расчетная зависимость  $S(t_i)$  не имеет ярко выраженного минимума, наблюдаемого в эксперименте (см. рис. 1). В связи с этим можно предположить, что в трубках малого диаметра при относительно низких давлениях (как в опытах [10]) реакции на стенках, действительно, играют важную роль. Однако при переходе к трубкам большего диаметра и более высоким давлениям роль реакций на стенках должна уменьшаться, и минимум на зависимости  $S(t_i)$  будет вырождаться. Для проверки этого вывода требуются новые эксперименты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предпринята попытка дать количественное теоретическое объяснение эффекту Шелкина–Соколика [10], согласно которому преддетонационное расстояние зависит от продолжительности термической обработки взрывчатой смеси до ее зажигания внешним источником. Газодинамические расчеты прямого инициирования детонации в смеси *n*-пентан–кислород

с использованием упрощенного механизма двухстадийного окисления *n*-пентана показали, что термическая обработка смеси, действительно, приводит к сокращению преддетонационного расстояния. Кинетические расчеты самовоспламенения смеси в ударной волне с использованием детального кинетического механизма окисления *n*-пентана показали, что минимальная задержка самовоспламенения (и минимальное преддетонационное расстояние) достигается в условиях, если в момент прихода ударной волны в смеси возникает холодное пламя. Проведено сравнение расчетной и измеренной зависимостей преддетонационного расстояния от времени предварительной термической обработки смеси и получено хорошее качественное согласие результатов. Отмечена важная роль реакций на стенках в опытах [10].

Работа выполнена в рамках Государственных контрактов № П502 “Разработка методов численного моделирования нестационарного горения и детонации газов и капельных смесей в каналах сложной геометрии и полуограниченных объемах для применения в импульсно-детонационных энергетических установках” и № 02.516.12.6026 “Разработка процесса импульсного детонационного горения природного газа для повышения эффективности работы энергетических установок”, а также при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 08-08-00068).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов С.М. Импульсные детонационные двигатели. М.: Торус Пресс, 2006. 592 с.
2. Фролов С.М. // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII. № 6. С. 48.
3. Laffitte P. // Ann. Phys. 1925. V. 4. P. 587.
4. Щелкин К.И. // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. С. 823.
5. Фролов С.М., Семенов И.В., Комиссаров П.В., Уткин П.С., Марков В.В. // ДАН. 2007. Т. 415. № 4. С. 509.
6. Смирнов Н.Н., Бойченко А.П. // Физика горения и взрыва. 1986. № 2. С. 121.
7. Фролов С.М. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 6. С. 31.
8. Brophy C.M., Sinibaldi J.O., Wang F. et al. // AIAA Pap. 2004. № 2004-0834.
9. Bozhenkov S.A., Starikovskaia S.M., Starikovskii A.Yu. // Advances in Confined Detonations / Eds. Roy G.D., Frolov S.M., Santoro R.J., Tsyganov S.A. M.: Torus Press, 2002. P. 259.
10. Щелкин К.И., Соколик А.С. // Журн. физ. химии. 1937. Т. 10. С. 484.
11. Higgins A.J., Pinard P., Yoshinaka A.C., Lee J.H.S. // High-Speed Deflagration and Detonation / Eds. Roy G.D., Frolov S.M., Netzer D., Borisov A.A. M.: Torus Press, 2001. P. 45.
12. Фролов С.М., Аксенов В.С., Басевич В.Я. // ДАН. 2006. Т. 410. № 1. С. 55.
13. Rocourt X., Gillard P., Sochet I., Piton D., Prigent A. // Shock Waves. 2007. V. 16. № 3. P. 233.
14. Старик А.М., Тутова Н.С. // Хим. физика. 2001. Т. 20. № 5. С. 17.
15. Roy G.D., Frolov S.M., Borisov A.A., Netzer D.W. // Progr. in Energy Combust. Sci. 2004. V. 30. Issue 6. P. 545.
16. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
17. Romano M.P., Radulescu M.I., Higgins A.J., Lee J.H.S. // Combust. Flame. 2003. V. 132. P. 387.
18. Басевич В.Я., Фролов С.М. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 6. С. 54.
19. Лидский Б.В., Нейгауз М.Г., Басевич В.Я., Фролов С.М. // Хим. физика. 2003. Т. 22. № 3. С. 51.
20. Ribaucour M., Minetti R., Sochet L.R. // Proc. Combust. Inst. 1998. V. 27. P. 345.
21. Zhukov V.P., Sechenov V.A., Starikovskii A.Y. // Combust. and Flame. 2005. V. 140. P. 196.
22. Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 8. С. 59.
23. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. // Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.