

УДК 544.454.3

О РЕЖИМАХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ САМОРАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА В УДАРНО-НАГРЕТЫХ ПОТОКАХ В ТРУБАХ МАЛЫХ ДИАМЕТРОВ

© 2024 г. Г. В. Герасимов^{1,2}, А. В. Дракон¹, А. В. Еремин^{1,*}, Е. Ю. Михеева¹¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

*E-mail: eremin@jiht.ru

Поступила в редакцию 17.10.2023 г.

После доработки 27.10.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

Получены экспериментальные данные о динамике распространения ударной волны в ацетилене и ацетиленокислородных смесях, разбавленных аргоном, в трубе квадратного сечения 27×27 мм². Показано, что энерговыделение при саморазложении ацетилена в определенных условиях может приводить к пульсирующему ускорению фронта ударной волны, однако оно не формирует устойчивой детонации. В стехиометрических ацетиленокислородных смесях формируется детонационная волна, параметры которой хорошо согласуются с расчетными параметрами Чепмена–Жуге. Кинетическое моделирование процесса саморазложения ацетилена и роста конденсированных частиц указало на несовершенство существующих механизмов пиролиза ацетилена и необходимость учета дополнительных каналов полимеризации углеводородных соединений, определяемых его уникальными свойствами.

DOI: 10.31857/S0040364424020174

ВВЕДЕНИЕ

Ацетилен — широко применяющееся в промышленности и химическом синтезе соединение, обладающее уникальной среди углеводородов структурой молекулы, содержащей тройную связь. Это обуславливает чрезвычайно высокую экзотермичность не только окисления ацетилена, но и реакций его полимеризации и графитизации. Тепловой эффект брутто-реакции образования графита и молекулярного водорода из ацетилена при нормальных условиях составляет 227 кДж/моль [1]. Как следствие, даже при отсутствии кислорода оказывается возможным спонтанное самоускорение процесса саморазложения ацетилена и либо распространение его в режиме “горения” со скоростями 10–50 см/с, либо при определенных условиях формирование детонационных волн саморазложения ацетилена со скоростями до 2000 м/с [1–3], что может представлять опасность и приводить к возникновению чрезвычайных ситуаций на производстве. С другой стороны, в последние годы развиваются идеи об использовании эффекта значительного энерговыделения при саморазложении ацетилена в новых энергетических циклах [4, 5]. Таким образом, данные о режимах распространения волн саморазложения ацетилена в различных условиях обладают высокой актуальностью.

Явление бескислородного взрывного саморазложения ацетилена как таковое известно на протяжении долгого времени [1, 6], однако его механизм все еще остается недостаточно изученным. В работах [7–9] наблюдался переход ударной волны в детонацию в смесях, содержавших 20–30% ацетилена и недокси углерода (C_3O_2) в аргоне. Было показано, что основное тепловыделение, определяющее положительный интегральный энергетический баланс детонационного пиролиза этих экзотермических углеводородсодержащих соединений, происходит на стадии образования и роста конденсированных углеродных наночастиц.

К настоящему времени развит ряд чрезвычайно сложных — включающих сотни соединений и десятки тысяч реакций — кинетических механизмов, призванных описать процессы пиролиза углеводородов и формирование сажевых частиц. Однако задача корректного описания формирования крупных полициклических углеводородов (ПАУ) и перехода от газовой фазы к конденсированной далека от окончательного решения даже для сильноразбавленных смесей при низких давлениях. Как было показано в [8, 9], при повышенных давлениях и температурах в смесях, содержащих 20–30% ацетилена, наблюдается чрезвычайно быстрый, занимающий не более

нескольких микросекунд рост сажи, который не может быть удовлетворительно описан ни одним из доступных механизмов. Кроме того, использование столь сложных схем в многомерных расчетах газовой динамики в настоящее время практически невозможно из-за очень высоких требований к вычислительным мощностям.

Теория Чепмена–Жуге и развитая на ее основе теория Зельдовича–Неймана–Деринга (ЗНД) [10] позволяют, исходя из термодинамических свойств исходных соединений и продуктов реакции, описать параметры установившейся детонационной волны в одномерном приближении. При распространении детонации по реальной трубе, однако, определяющую роль начинает играть влияние стенок, определяемое отношением внутреннего размера трубы к размеру детонационной ячейки, и в случае труб малого диаметра подход ЗНД становится неприменим. Изменение характера спиновой детонации ацетилена при приближении к пределу давления экспериментально наблюдалось в [11]. Согласно данным [1], для заданного размера трубы существует предел начального давления, ниже которого формирование детонационных волн саморазложения ацетилена невозможно (для $P = 100$ кПа он составляет около 200 мм, для $P = 300$ кПа – около 25 мм). Таким образом, инструментарий аналитического и численного моделирования саморазложения ацетилена в узких каналах отсутствует, и прямое экспериментальное изучение остается единственным надежным способом получения необходимой информации.

Целью настоящей работы является изучение режимов распространения инициированного ударной волной саморазложения ацетилена в канале, ширина которого, согласно имеющимся данным [1], исключала развитие стабилизировавшейся детонационной волны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Экспериментальная установка. Эксперименты проводились на установке типа ударная труба (УТ), схема которой представлена на рис. 1а. Камера высокого давления (КВД) имела круглое сечение диаметром $d = 30$ мм и длину 2.2 м, камера низкого давления (КНД) – квадратное сечение со стороной 27 мм и длину 2.6 м. Толщина стенок составляла 15–17 мм, что обеспечивало возможность работы с давлениями до 15 МПа. Камеры высокого и низкого давления разделялись алюминиевой диафрагмой толщиной 0.1–1.0 мм. В качестве толкающего газа использовался водород, давление разрыва диафрагмы составляло 4–8 МПа.

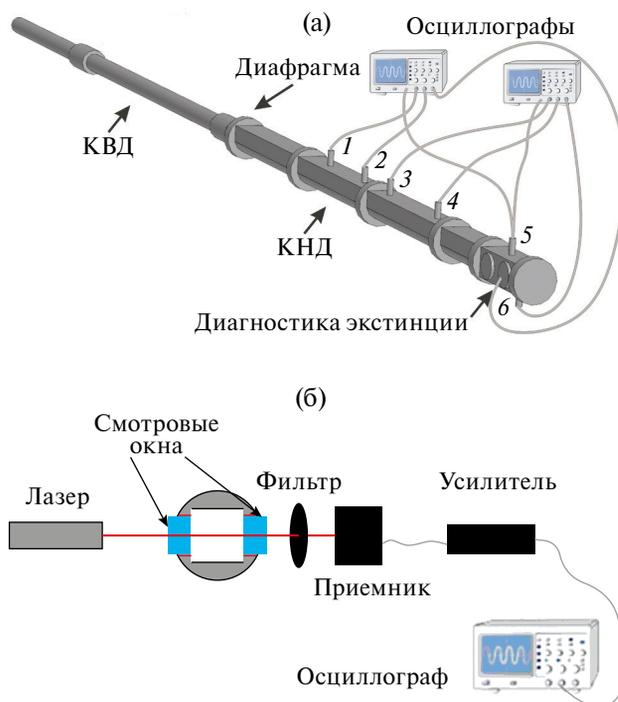


Рис. 1. Схемы экспериментальной установки (а), номерами отмечены датчики давления, и системы измерения экстинкции (б).

Эксперименты проводились как в чистом ацетилена, так и в ацетиленовых смесях, разбавленных аргоном до 10–30%. Кроме того, проводились эксперименты в ацетилен-кислородных смесях $(30 - x)\% \text{C}_2\text{H}_2 + x\% \text{O}_2 + 70\% \text{Ar}$, также разбавленных аргоном. Составы использованных смесей и режимов течений представлены в табл. 1. Смесей приготавливались манометрическим образом и выдерживались в смесевом баллоне не менее 24 ч перед проведением эксперимента. Контрольные эксперименты проводились в чистом аргоне. Начальное давление составляло 30–250 кПа, т.е. было ниже критического для бескислородной детонации ацетилена для данного размера ударной трубы [1].

Камера низкого давления была оснащена шестью калиброванными пьезоэлектрическими датчиками давления серий РСВ113В22 (предел измерений – до 33.5 МПа) и РСВ113В24 (до 6.9 МПа), позволявшими регистрировать распространение по трубе фронта ударной волны (УВ) и значения давления в потоке за ним. Локальная скорость волны определялась как отношение расстояния между датчиками к разности времен прохождения фронта через них. Временное разрешение датчиков определялось их линейным размером и для характерной скорости УВ около 1000–2000 м/с составляло 2–3 мкс. Расстояния до датчиков от диафрагмы и торцевой плоскости УТ приведены в табл. 2.

Таблица 1. Экспериментальные параметры

Состав смеси	Начальное давление p_1 , кПа	Режим течения
100% Ar	10–100	ударная волна
10% C ₂ H ₂ + 90% Ar	40–80	ударная волна
20% C ₂ H ₂ + 80% Ar	60–140	пульсирующая детонация
30% C ₂ H ₂ + 70% Ar	40–100	пульсирующая детонация
100% C ₂ H ₂	30–100	ударная волна
29% C ₂ H ₂ + 1% O ₂ + 70% Ar	30–140	пульсирующая детонация
27% C ₂ H ₂ + 3% O ₂ + 70% Ar	30–150	пульсирующая детонация
25% C ₂ H ₂ + 5% O ₂ + 70% Ar	60–150	пульсирующая детонация
20% C ₂ H ₂ + 10% O ₂ + 70% Ar	30–125	пульсирующая детонация
15% C ₂ H ₂ + 15% O ₂ + 70% Ar	10–250	стационарная детонация

Таблица 2. Расположение датчиков давления

№ датчика (рис. 1а)	1	2	3	4	5	6
Расстояние от диафрагмы, мм	932	1230	1465	1865	2497	2541
Расстояние от торца УТ, мм	1668	1370	1135	735	103	59

Расположенное на расстоянии 59 мм от торца сечение УТ было оборудовано оптическими окнами и оснащено устройством для диагностики экстинкции излучения на длине волны 633 нм (рис. 1б). В качестве источника излучения использовался гелий-неоновый лазер АО ПЛАЗМА ГН-5, в качестве детектора – AVESTA 0D-3A на основе фотодиода из Si с узкополосным светофильтром, усилитель Thorlabs PDA200C обеспечивал временное разрешение измерений ~2 мкс. Измерение лазерной экстинкции позволяет регистрировать формирование конденсированной фазы углерода (сажевых частиц) в исследуемой среде. В условиях настоящей работы, ввиду чрезвычайно высоких концентраций углерода, количественное измерение значений объемной доли конденсированной фазы было невозможным, и диагностика лазерной экстинкции использовалась лишь для определения времени индукции формирования сажевых частиц после прохождения фронта УВ. В качестве момента начала формирования сажи принималась точка пересечения касательной к сигналу экстинкции в точке его максимального наклона с опорным уровнем сигнала. Пример применения методики определения времени индукции приведен на рис. 2а.

Методы моделирования. Для моделирования кинетики пиролиза ацетилена использовался программный пакет OpenSMOKE++ [12]. Расчет параметров ударно-нагретых потоков за ударными волнами и параметров волн детонации в рамках теории Чепмена–Жуге выполнялся с помощью библиотеки SDToolbox [10], дополняющей

программный пакет Cantera [13]. Определение скорости Чепмена–Жуге может быть дано несколькими эквивалентными способами, ведущими к различным алгоритмам вычисления, равно хорошо работающим в случае простых смесей. В случае рассмотрения смесей с большим количеством компонентов, однако, приобретает особое значение устойчивость алгоритма и минимизация количества итераций [14]. Библиотека SDToolbox выполняет поиск минимальной сверхзвуковой скорости распространения разрыва, при которой существует решение, удовлетворяющее исходному состоянию смеси и находящимся в равновесном состоянии продуктам реакции. При этом используется алгоритм, основанный на аналитически установленном факте квадратичной зависимости скорости от отношения плотностей в окрестности точки Чепмена–Жуге [11]. В качестве основного кинетического механизма использовался один из наиболее полных механизмов пиролиза и горения углеводородов, разработанный Миланской группой POLIMI–CRECK [15]. Данная кинетическая схема общепризнанно обладает достаточно хорошими предсказательными возможностями для пиролиза и окисления широкого спектра углеводородных топлив (см., например, обзор [16]) и выгодно отличается тем, что позволяет в рамках стандартных программ моделирования газовой кинетики описать в том числе формирование крупных ПАУ и сажевых частиц с использованием так называемой секционной модели [17]. Моделирование проводилось в нульмерном приближении реактора постоянного

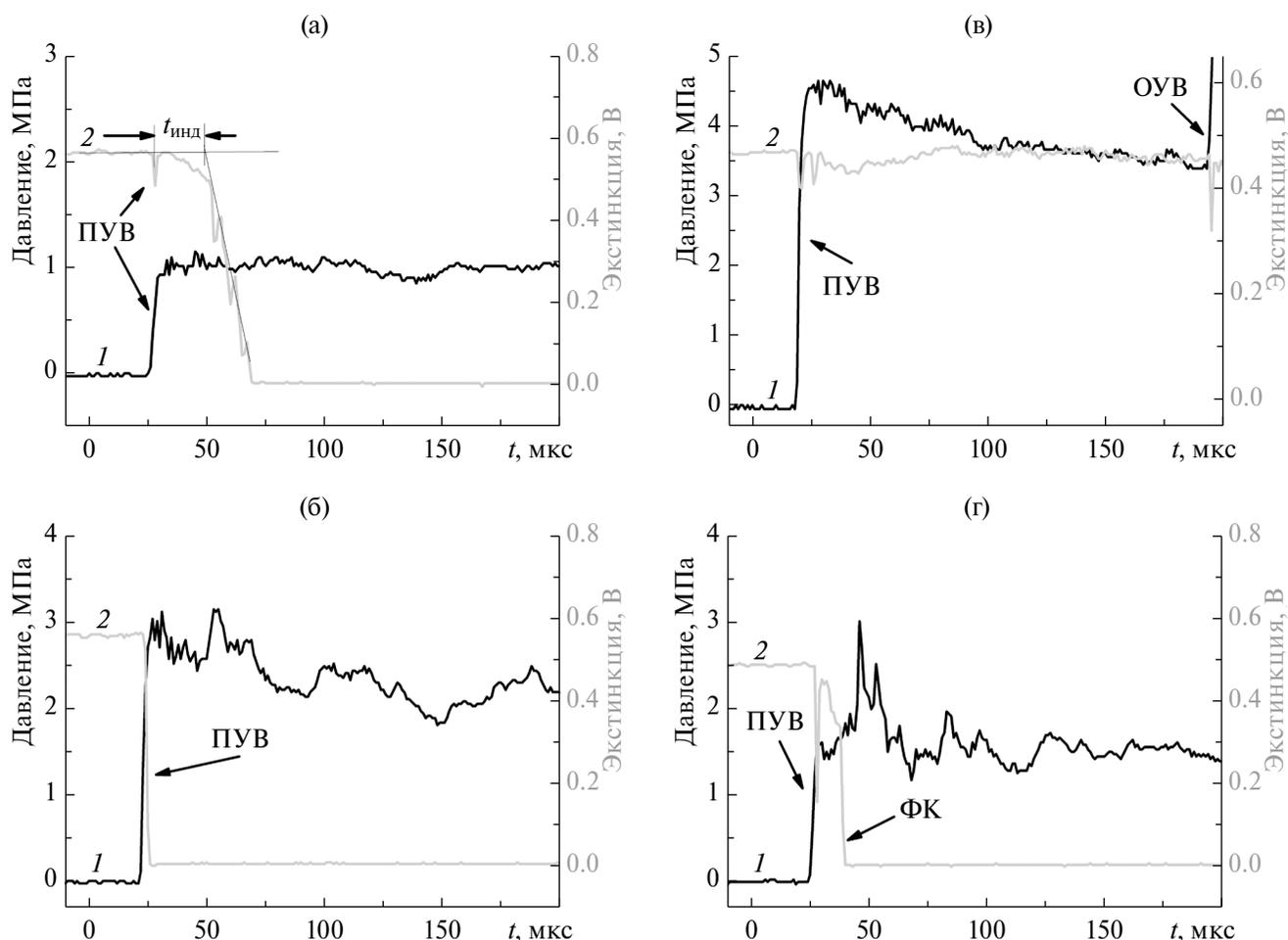


Рис. 2. Примеры профилей давления (*I*) и сигналов экстинкции (*2*) при распространении ударной волны в смеси 10% $C_2H_2 + 90\% Ar$, $p_1 = 0.04$ МПа, $p_2 = 1.06$ МПа (а); (б) при формировании детонационно-подобной волны в смеси 30% $C_2H_2 + 70\% Ar$, $p_1 = 0.1$, $p_2 = 1.74$; (в) при распространении детонационной волны по смеси 15% $C_2H_2 + 15\% O_2 + 70\% Ar$, $p_1 = 0.2$; (г) при развале детонационно-подобной структуры фронта на ударной волной и волной конденсации в смеси 30% $C_2H_2 + 70\% Ar$, $p_1 = 0.08$ МПа; ПУВ, ОУВ – падающая и отраженная ударные волны; ФК – фронт конденсации.

объема, входными параметрами являлись температура, давление и состав смеси. Результатами расчетов являлись временные профили макропараметров среды и концентраций компонентов смеси, в том числе условных соединений, описывающих различные фракции конденсированного углерода.

Наличие в кинетической схеме соединений с чрезвычайно большим числом (до миллиона) атомов углерода в составе, однако, представляет вычислительную проблему, так как дестабилизирует итерационные методы нахождения параметров за ударными волнами и волнами детонации и препятствует сходимости. В связи с этим для расчетов параметров Чепмена–Жуге использовалась сокращенная версия механизма, описывающая пиролиз углеводородных соединений и рост ПАУ, включающих до 4–5 бензольных колец, дополненная условными реакциями графитизации малых ПАУ ($C_{12}H_8 \rightarrow 12C(\text{графит}) + 4H_2$,

$C_{16}H_{10} \rightarrow 16C(\text{графит}) + 5H_2$ и т.д.), обеспечивавшими корректное описание экзотермических эффектов реакций конденсации углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В экспериментах регистрировалось как распространение ударных волн с постоянной скоростью, с пренебрежимо малым влиянием химических реакций на движение фронта, так и переход ударной волны в волну детонации с последующим ее движением также с постоянной скоростью. Наряду с этим, однако, в экспериментах со смесями с 20–30% ацетилена в аргоне, а также в смесях с небольшой добавкой кислорода (1–10%) при определенных значениях начального давления наблюдалось нестационарное распространение ударной волны с существенным изменением ее скорости, структуры фронта и характера процессов сажеобразования в ударно-нагретом потоке.

На рис. 2 представлены типичные сигналы давления и экстинкции, полученные в экспериментах. Рис. 2а соответствует режиму, в котором концентрация ацетилена и/или параметры инициирующей ударной волны оказывались недостаточными для ее ускорения и развития переходных режимов. Рост давления во фронте ударной волны соответствует последующему давлению в потоке за ней. Рост экстинкции, отражающий формирование сажевых частиц, происходит через некоторое время после прохождения фронта УВ. Очевидно, что в этих условиях сажеобразование не оказывает заметного влияния на инициирующую ударную волну. Рис. 2б соответствует переходному детонационно-подобному режиму распространения УВ. Рост сажи происходит за время, не превосходящее временного разрешения диагностики экстинкции (2 мкс), а во фронте ударной волны наблюдается пик давления, значительно превосходящий равновесное давление в ударно-нагре-

том потоке. Характер сигналов датчиков давления на рис. 2б близок к сигналам на рис. 2в, которые наблюдались в смеси $C_2H_2 + O_2$ при распространении сформированной детонационной волны с постоянной скоростью (рис. 2в), а также подобен сигналам давления, зарегистрированным в [3, 8] в экспериментах в трубе большого диаметра (70 мм), в которых прямой регистрацией пространственно-временного профиля излучения среды было показано, что волна конденсации углерода догоняла ударную волну и ускоряла ее, формируя типичную детонационно-подобную структуру. Рис. 2г соответствует сценарию, в котором детонационно-подобный фронт распадается на ударную волну и фронт конденсации, следующий с некоторой задержкой за ударной волной. Одновременно с фронтом волны конденсации наблюдается значительный скачок давления.

На рис. 3 представлены зависимости скорости УВ и давления за ее фронтом от координаты

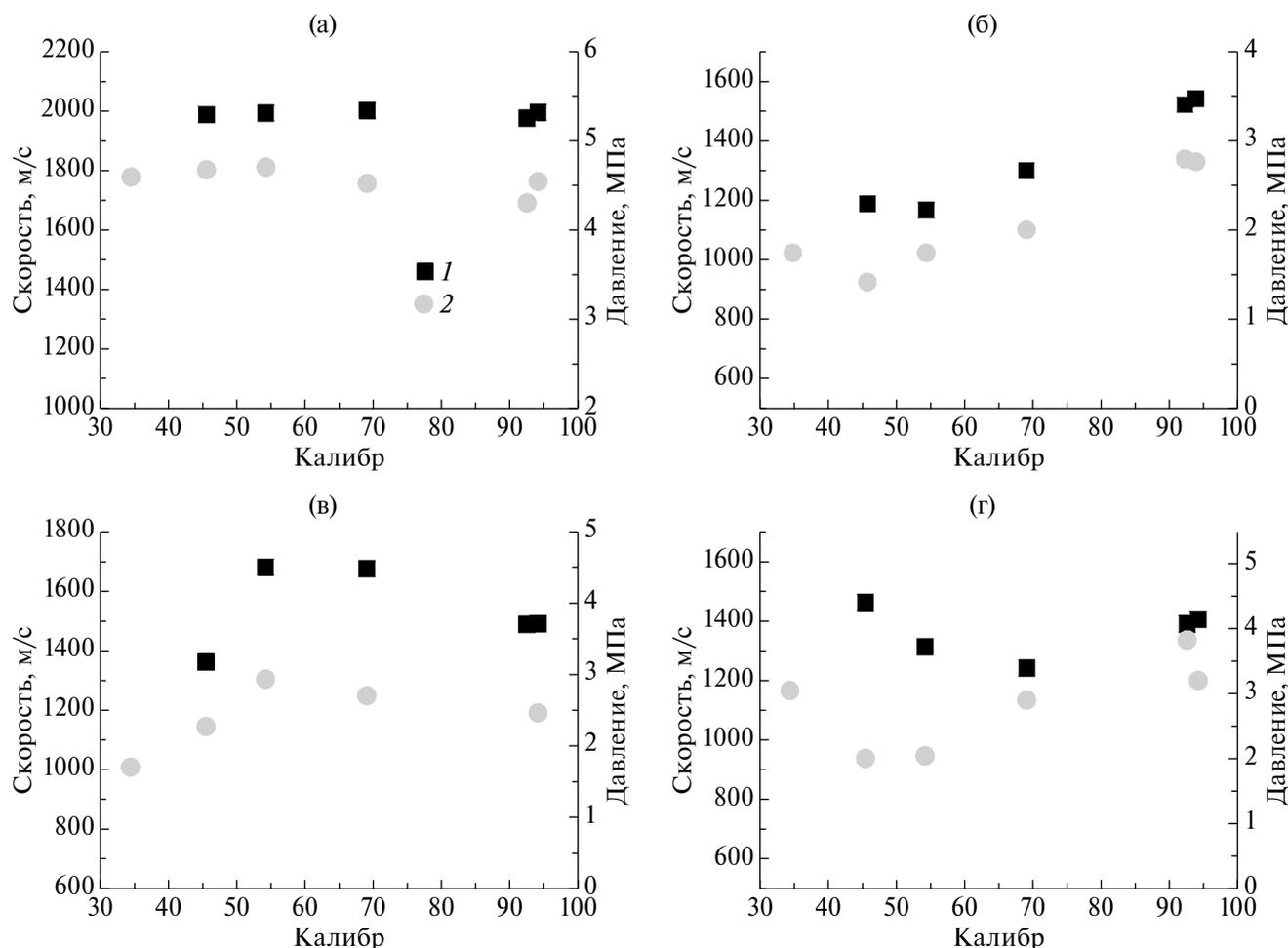


Рис. 3. Примеры изменения скорости волны (1) и давления (2) в ее фронте по длине трубы при распространении сформированной детонации с постоянной скоростью в ацетилен-кислородной смеси 15% $C_2H_2 + 15\% O_2 + Ar$ при $p_1 = 0.2$ МПа (а) и в смесях $C_2H_2 + Ar$ в различных режимах: (б) ускорения волны в смеси 30% $C_2H_2 + 70\% Ar$, $p_1 = 0.1$ МПа; (в) замедления волны в сходном режиме в смеси 30% $C_2H_2 + 70\% Ar$, $p_1 = 0.09$; (г) пульсирующего режима распространения волны (перехода замедления в ускорение) в смеси 20% $C_2H_2 + 80\% Ar$, $p_1 = 0.108$.

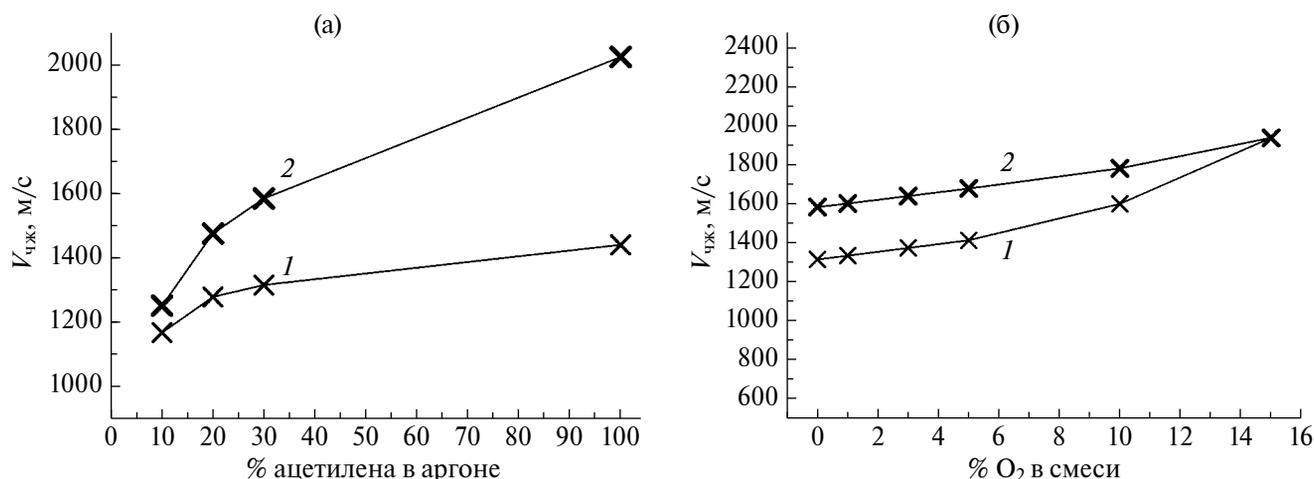


Рис. 4. Расчетные скорости Чепмена–Жуге детонационной волны, распространяющейся по смесям с различным содержанием ацетилена в аргоне (а) при $P = 70$ кПа и ± 10 м/с для 30–150 кПа и в различных ацетилен-кислородных смесях, разбавленных аргонном до 30% при $P = 70$ кПа и ± 10 м/с для 30–150 кПа (б): 1 – результаты расчета с использованием механизма CRECK [15], 2 – CRECK, дополненного реакциями графитизации.

вдоль оси трубы. В ацетилен-кислородной смеси формировалась движущаяся с постоянной скоростью волна детонации (рис. 3а). В бескислородных же смесях и смесях с небольшой добавкой кислорода (1–10%), несмотря на приближение зоны роста сажевых частиц (и, соответственно, энерговыделения) к фронту ударной волны и его ускорение, формирования стационарного режима детонации не происходило. В экспериментах наблюдалось как ускорение волны (рис. 3б), так и ее замедление при тех же исходных параметрах (рис. 3в), а также режим “пульсаций”, в котором замедление сменялось ускорением (рис. 3г). В сечении, в котором регистрировалась максимальная скорость, наблюдался одновременный приход фронта ударной волны и волны конденсации (рис. 2б). В случае же регистрации замедления скорости волна конденсации распространялась с некоторой задержкой относительно ударной волны и сопровождалась дополнительным скачком давления (рис. 2г).

Результаты расчета равновесной скорости детонационной волны в рамках теории Чепмена–Жуге представлены на рис. 4. Серыми крестами обозначены данные, полученные при использовании механизма [15] (не описывающего формирование крупных сажевых частиц) без модификаций, черными – при дополнении механизма реакциями графитизации углерода. Добавленные реакции существенно изменяют равновесный состав продуктов реакции, что приводит к значительному возрастанию скорости детонационной волны; полученное для 100% ацетилена значение ~ 2000 м/с хорошо согласуется с литературными данными [1]. Расчет демонстрировал достаточно слабую зависимость скорости Чепмена–Жуге от начального давления смеси: в диапазоне

30–150 кПа отклонение скорости от рассчитанной для $p = 70$ кПа не превышало 30 м/с для ацетилен-кислородной смеси и 10 м/с – для смесей ацетилена с аргонном, т.е. не превышало точности экспериментальных измерений и размера символов на рис. 4.

Экспериментально зарегистрированные максимальные скорости распространения фронта УВ в ацетилен-кислородных смесях при начальных давлениях 30–150 кПа представлены на рис. 5. Точки хорошо разделяются на группы, соответствующие распространению ударной волны без развития детонации (700–1200 м/с) и с формирующейся или уже сформировавшейся детонационной волной (1500–2000 м/с). Как видно из сопоставления рис. 5, 4б, наблюдающаяся в эксперименте скорость детонационной волны (крестики на рис. 5) с хорошей точностью соответствует предсказываемой теорией Чепмена–Жуге. Стоит отметить, что совпадение экспериментальных значений скорости детонации в этих режимах с теоретическими значениями в рамках одномерной теории ЗНД, по-видимому, отражает тот факт, что величина детонационной ячейки становится заметно меньше размера трубы (27 мм). Однако стационарная детонация наблюдалась только в смеси 15% $C_2H_2 + 15\% O_2 + 70\% Ar$ (крестики на рис. 5). По мере уменьшения содержания кислорода в смеси и падения энерговыделения режим распространения ударной волны перестает быть стационарным – наблюдаются существенные колебания скорости ударной волны (белые кружочки на рис. 5). Давление во фронте ударной волны во всех рассмотренных смесях превышало расчетное для инициирующей ударной волны.

Анализ влияния энерговыделения при конденсации углерода на скорость ударной волны

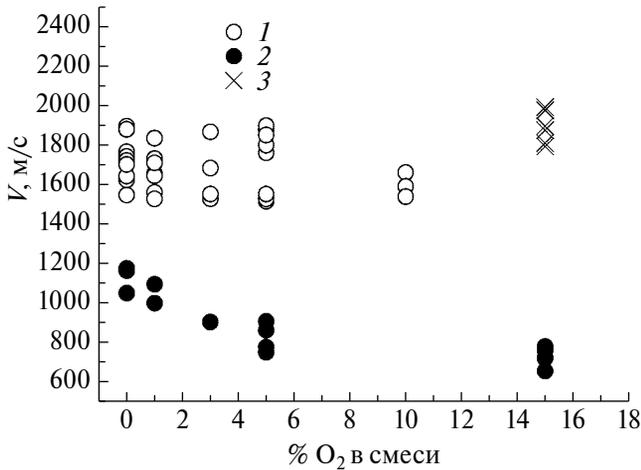


Рис. 5. Зависимость максимальной зарегистрированной скорости распространения фронта волны от концентрации кислорода в смесях $(30 - x)\% \text{C}_2\text{H}_2 + x\% \text{O}_2 + \text{Ar}$: 1 – пульсирующая детонация, 2 – ударная волна, 3 – стационарная детонация.

требует сопоставления фактически зарегистрированной скорости УВ с “замороженной”, реализуемой для заданных начальных соотношений значений давления p_4/p_1 в камерах низкого и высокого давления при разрыве диафрагмы без учета кинетических процессов в ударно-нагретом потоке. В условиях эксперимента, однако, проконтролировать давление в КВД p_4 в момент разрыва диафрагмы не представлялось возможным. Кроме того, хотя задача о распаде разрыва в идеальном газе с известными термодинамическими свойствами может быть решена итерационными методами, переходные процессы при открытии диафрагмы ударной трубы приводят к тому, что фактическая скорость формирующейся в КНД ударной волны оказывается достаточно далекой от расчетной даже в инертных газах. В связи с этим была проведена дополнительная серия экс-

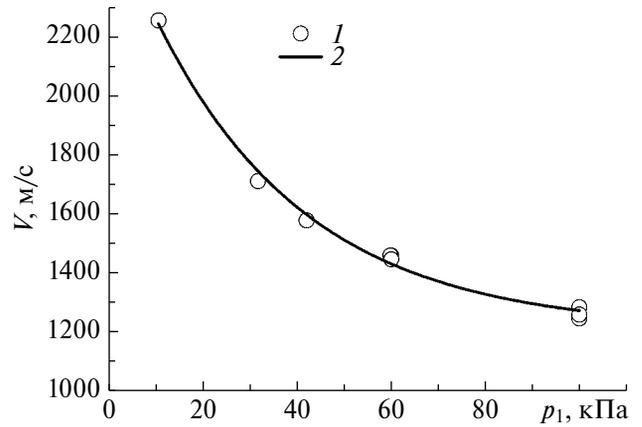


Рис. 6. Зависимость максимально зарегистрированной скорости распространения фронта ударной волны от начального давления: 1 – экспериментальные значения в 100% Ar, 2 – аппроксимация точек 1.

периментов в аргоне при аналогичных давлениях толкающего газа. Результирующая зависимость скорости ударной волны от начального давления в КНД при использовании диафрагмы 1 мм представлена на рис. 6. При аналогичных начальных условиях скорость ударной волны в ацетилене будет отличаться от скорости в аргоне в меньшую сторону вследствие уменьшения коэффициента адиабаты и уменьшения молярной массы.

Зарегистрированные максимальные скорости распространения фронта УВ в бескислородных смесях ацетилена с аргоном при различных начальных давлениях в КНД и постоянных давлениях в КВД при разрыве диафрагмы представлены точками на рис. 7.

Для смесей 100% C_2H_2 и 10% $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$ (рис. 7а) разброс точек невелик, а зависимость скорости УВ от начального давления носит монотонно убывающий характер, типичный для параметров инициирующей ударной волны. В смесях, содержащих

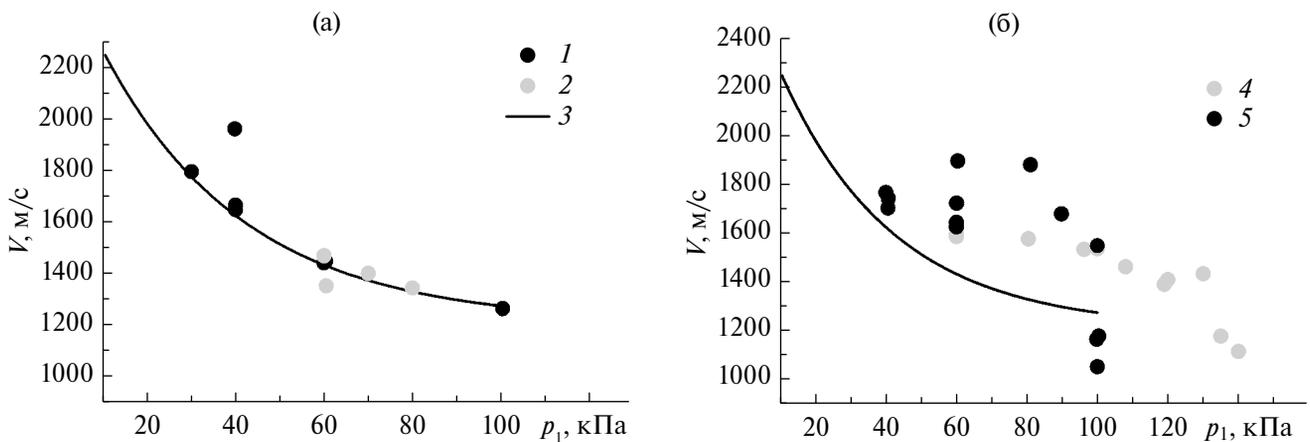


Рис. 7. Зависимости максимально зарегистрированной скорости распространения фронта волны от начального давления в смесях без развития детонации (а): 1 – экспериментальные значения для 100% C_2H_2 , 2 – 10% $\text{C}_2\text{H}_2 + 90\% \text{Ar}$, 3 – предсказываемая скорость УВ без учета энерговыделения за фронтом; с пульсирующей детонацией (б): 4 – экспериментальные значения для 20% $\text{C}_2\text{H}_2 + 80\% \text{Ar}$, 5 – 30% $\text{C}_2\text{H}_2 + 70\% \text{Ar}$.

20% и 30% ацетилена (рис. 7б), в которых наблюдался пульсирующий режим распространения волны, разброс велик. Скорости в области 1000–1300 м/с соответствуют значениям инициирующей ударной волны. Можно отметить, что регистрируются как значения близкие к расчетной скорости Чепмена–Жуге в соответствующей смеси (1500–1600 м/с), так и значительно большие, приближающиеся к 2000 м/с. Можно видеть, что при больших начальных давлениях p_1 (и, соответственно, небольших соотношениях p_4/p_1 , т.е. при заведомо низких температурах ударно-нагретого потока и медленных процессах пиролиза ацетилена и сажеобразования, не влияющих на газодинамику) измеренная максимальная скорость в смесях с 20–30% ацетилена в аргоне лежит ниже кривой для скоростей УВ в аргоне. В случае совсем небольших начальных давлений (40 кПа и менее) скорость инициирующей ударной волны сопоставима (или даже превосходит) по величине ожидаемую скорость детонации в данных смесях. В случае промежуточных начальных давлений удалось зарегистрировать скорости, заметно превышающие по величине скорость инициирующей ударной волны. Таким образом, наблюдается процесс нестационарного “пульсирующего” характера.

ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из ключевых параметров, определяющих возможность ускорения ударной волны протекающими за ее фронтом процессами конденсации, является время индукции сажеобразования. Отметим, что в случае развитой детонации оно также определяет характерный размер детонационной ячейки и тем самым саму возможность устойчивого распространения детонации по трубе заданного диаметра. Большинство современных кинетических механизмов, хорошо описывающих сажеобразование при горении и пиролизе различных углеводородов, сталкиваются с трудностями при описании пиролиза ацетилена – выход как ПАУ, так и сажи оказывается существенно заниженным, а значения времен индукции сажеобразования – завышенными [18]. В литературе обсуждаются предположения о том, что данные модели не учитывают некоего дополнительного пути образования зародышей сажи, критически важного именно для ацетилена, и предпринимаются попытки создания альтернативных механизмов (см., например, [19, 20]), встречающие, однако, существенную критику [21]. Детальный анализ и развитие кинетических механизмов не входило в задачи настоящей работы, поэтому расчеты выполнялись в рамках консервативного подхода с использованием механизма CRECK [17].

Детальный обзор имеющихся данных по временам индукции сажеобразования в ацетилене был выполнен в [22]. Было показано, что экспериментальные данные в широких диапазонах относительных концентраций (0.1–30.0%) и давлений могут быть описаны единой зависимостью, будучи нормированы на абсолютную концентрацию углерода в смеси (рис. 8). Также на рис. 8 представлены результаты выполненного моделирования. Определялись времена индукции формирования пирена $C_{16}H_{10}$, широко рассматриваемого в качестве возможного прекурсора сажи, и условных соединений BIN5, соответствующих малым сажевым частицам диаметром около 2 нм. Видно, что в области температур >1500 К наблюдается хорошее согласие экспериментальных времен индукции с расчетными для ранних стадий роста ПАУ (формирования пирена), однако последующий рост углеродных частиц описывается совершенно неудовлетворительно, и время индукции сажеобразования оказывается завышенным на порядок и более. В области низких температур наблюдается существенное завышение времени индукции для всех вариантов расчета. Таким образом, современные кинетические механизмы не позволяют достоверно описать динамику роста сажевых частиц и более надежным источником информации о временах индукции сажеобразования в ацетиленовых смесях остаются экспериментальные данные.

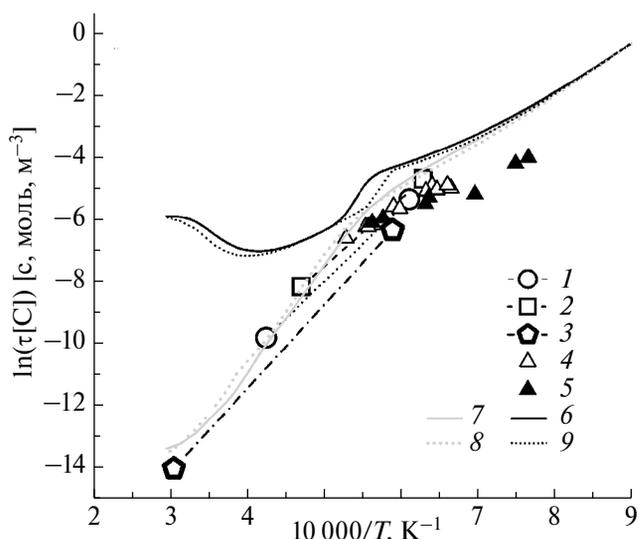


Рис. 8. Выполненное в [22] обобщение экспериментальных данных [7, 23–25] по временам индукции сажеобразования в смесях ацетилена с аргонem: 1 – 0.2–1.0% C_2H_2 , [23]; 2 – 5% C_2H_2 , [24]; 3 – 10% C_2H_2 , [25]; 4 – 20% C_2H_2 , [7]; 5 – 30% C_2H_2 , [7]; и результаты моделирования с использованием механизма CRECK [17]: 6 – 100% C_2H_2 , 0.3 МПа по $C_{16}H_{10}$; 7 – 100% C_2H_2 , 0.3 МПа по BIN5; 8 – 30% $C_2H_2 + Ar$, 3 МПа по $C_{16}H_{10}$; 9 – 30% C_2H_2 , 3 МПа по BIN5.

Подчеркнем, что представленные на рис. 8 результаты получены в неподвижной газовой среде за отраженными ударными волнами и подразумевают отсутствие какого-либо влияния газодинамики на кинетические процессы в отличие от экспериментальных данных, полученных в этой работе за падающей ударной волной. Путем обобщения этих данных в [22] была выведена эмпирическая зависимость времени индукции сажеобразования от концентрации углерода и термодинамических параметров газовой среды, которая затем была преобразована в зависимость нормированного на начальное давление времени индукции от скорости ударной волны (с учетом скорости потока за волной и соответствующего преобразования времени при наблюдении в фиксированном сечении УТ). На рис. 9 зависимости времени индукции сажеобразования для смесей 10–30% $C_2H_2 + Ar$ показаны линиями, а точки отражают фактически зарегистрированные экспериментальные значения.

В смеси 10% $C_2H_2 + Ar$ зарегистрированные значения времен индукции хорошо согласуются с предсказываемыми по [22], и их разброс минимален. Это указывает на то, что зона сажеобразования движется за фронтом ударной волны с той же скоростью, не догоняя ее и не оказывая заметного влияния на ее движение, что согласуется с данными на рис. 7а.

В смесях, содержащих 20–30% C_2H_2 , наблюдается существенный разброс времен индукции при заданных скоростях фронта УВ. Часть их оказывается лежащей ниже эмпирической зависимости.

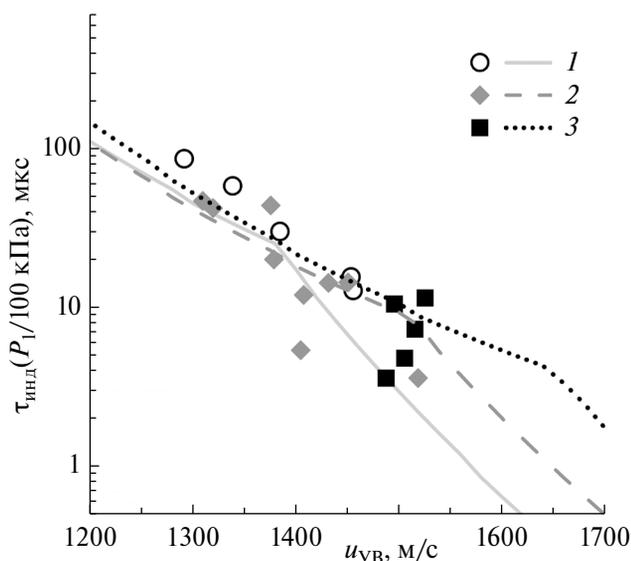


Рис. 9. Предсказываемые зависимости времени индукции сажеобразования от скорости УВ без учета энерговыделения в ударно-нагретом потоке (линии) [22] и полученные в эксперименте значения (точки): 1 – 10% $C_2H_2 + Ar$, 2 – 20% $C_2H_2 + Ar$, 3 – 30% $C_2H_2 + Ar$.

Такое сокращение времени индукции указывает на то, что энерговыделение в зоне конденсации приводит к тому, что волна конденсации догоняет фронт ударной волны и ускоряет его. Энерговыделение при этом оказывается недостаточным для поддержания движения фронта с этой скоростью: скорость потока за зоной сажеобразования, в отличие от режима сформировавшейся детонации, оказывается дозвуковой, и волна разрежения может достигать ее и вызывать падение температуры.

Таким образом, проведенные эксперименты позволили определить область режимов распространения волны саморазложения ацетилена, при которых эта волна уже оказывает влияние на инициирующую ударную волну, но все же не образует устойчивой детонации. Для практического использования данных результатов необходимо дальнейшее уточнение кинетических механизмов саморазложения ацетилена, которое позволит количественно описать такие переходные режимы распространения волны конденсации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально исследовано распространение волны саморазложения ацетилена по ударно-нагретому потоку в канале малого диаметра и ее взаимодействие с фронтом ударной волны. Зарегистрирован неустойчивый режим распространения волны конденсации, характеризующийся циклическими колебаниями скорости фронта ударной волны и характера процессов за ее фронтом. Показано, что полученные результаты свидетельствуют о несовершенстве существующих кинетических механизмов, описывающих процессы сажеобразования при пиролизе ацетилена. Результаты работы могут быть применены при разработке рекомендаций по обеспечению безопасности промышленных производств, использующих ацетиленсодержащие смеси, а также при разработке новых энергетических циклов на основе энергии конденсации углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ-21-19-00390.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Б.А. Физика взрыва ацетилена. М.: Химия, 1969. 180 с.
2. Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортвов В.Е. Формирование детонационной волны при термическом разложении ацетилена // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. Вып. 2. С. 101.
3. Емельянов А.В., Еремин А.В., Макеич А.А., Фортвов В.Е. Формирование детонационной волны при конденсации пересыщенного углеродного пара // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 862.

4. Голуб В.В., Гуренцов Е.В., Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортвов В.Е. Энергетика детонационного пиролиза ацетилена // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 383.
5. Еремин А.В., Фортвов В.Е. Детонационная волна конденсации // УФН. 2021. Т. 191. № 11. С. 1131.
6. Berthelot M., Le Chatelier H.L. Sur la vitesse de detonation de l'acetylene // Comptes Rendus. 1899. V. 129. P. 427.
7. Емельянов А.В., Еремин А.В., Макеич А.А., Фортвов В.Е. Формирование детонационной волны конденсации // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. Вып. 9. С. 556.
8. Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортвов В.Е. Формирование детонационной волны при химической конденсации углеродных наночастиц // ИФЖ. 2010. Т. 83. № 6. С. 1130.
9. Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.Gg. Carbon Condensation Wave in C_3O_2 and C_2H_2 Initiated by a Shock Wave // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. Iss. 1. P. 525.
10. Browne S., Ziegler J., Bitter N., Schmidt B., Lawson J., Shepherd J.E. SDToolbox – Numerical Tools for Shock and Detonation Wave Modeling. Explosion Dynamics Laboratory. GALCIT Tech. Report FM2018.001. <https://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/sdt/doc/ShockDetonation/ShockDetonation.pdf>
11. Манжалец В.И. О детонации ацетилена вблизи предела // ФГВ. 1975. Т. 11. № 1. С. 146.
12. Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E. OpenSMOKE++: An Object-oriented Framework for the Numerical Modeling of Reactive Systems with Detailed Kinetic Mechanisms // Computer Physics Communications. 2015. V. 192. P. 237.
13. Goodwin D.G., Moffat H.K., Schoegl I., Speth R.L., Weber B.W. Cantera: An Object-oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes. Version 2.6.0. 2022. <https://dx.doi.org/10.5281/zenodo.6387882>
14. Валишев А.И. Расчет параметров детонации смесей ацетилена // ФГВ. 1997. Т. 33. № 2. С. 98.
15. Ranzi E., Frassoldati A., Stagni A., Pelucchi M., Cuoci A., Faravelli T. Reduced Kinetic Schemes of Complex Reaction Systems: Fossil and Biomass-derived Transportation Fuels // Int. J. Chem. Kinetics. 2014. V. 46(9). P. 512.
16. Tao H., Wang H.Y., Ren W., Lin K.C. Kinetic Mechanism for Modeling the Temperature Effect on PAH Formation in Pyrolysis of Acetylene // Fuel. 2019. V. 255. P. 115796.
17. Saggese C., Ferrario S., Camacho J., Cuoci A., Frassoldati A., Ranzi E., Wang H., Faravelli T. Kinetic Modeling of Particle Size Distribution of Soot in a Premixed Burner-stabilized Stagnation Ethylene Flame // Combust. Flame. 2015. V. 162(9). P. 3356.
18. Гуренцов Е.В., Дракон А.В., Еремин А.В., Михеева Е.Ю. К вопросу о влиянии малой примеси ацетона на процесс термического саморазложения ацетилена // ТВТ. 2022. Т. 60. № 6. С. 897.
19. Krestinin A.V. Polyene Model of Soot Formation Process // Proc. Combust. Inst. 1998. V. 27. P. 1557.
20. Agafonov G.L., Bilera I.V., Vlasov P.A., Kolbanovskii Yu.A., Smirnov V.N., Tereza A.M. Soot Formation During the Pyrolysis and Oxidation of Acetylene and Ethylene in Shock Waves // Kinet. Catal. 2015. V. 56. P. 12.
21. Richter H., Howard J.B. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Growth to Soot—A Review of Chemical Reaction Pathways // Prog. Energ. Combust. 2000. V. 26. P. 565.
22. Eremin A.V. Formation of Carbon Nanoparticles from the Gas Phase in Shock Wave Pyrolysis Processes // Progress in Energy and Combustion Science. 2012. V. 38. Iss. 1. P. 1.
23. Knorre V.G., Tanke D., Thienel T.H., Wagner H.Gg. Soot Formation in the Pyrolysis of Benzene/Acetylene and Acetylene/Hydrogen Mixtures at High Carbon Concentrations // Proc. Combust. Inst. 1996. V. 26. P. 2303.
24. Yoshizawa Y., Kawada H., Kurokawa M. A Shock-tube Study on the Process of Soot Formation from Acetylene Pyrolysis // Proc. Combust. Inst. 1979. V. 17. P. 1375.
25. Tanzawa T.W., Gardiner C.J. Thermal Decomposition of Acetylene // Proc. Combust. Inst. 1979. V. 17. P. 563.