

УДК 544.454.3,536.7

РАЗЛИЧНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ИНИЦИИРОВАНИЯ ДЕТОНАЦИИ – “ВЕЧНОЗЕЛЕНАЯ ТЕМА” АКАДЕМИКА ФОРТОВА

© 2021 г. А. В. Еремин*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: eremin@iht.ru

Поступил в редакцию 07.04.2021 г.

После доработки 19.11.2021 г.

Принят к публикации 23.11.2021 г.

Среди чрезвычайно широкого круга интересов академика В.Е. Фортова на протяжении всей его жизни особое место занимали проблемы детонации. В данном обзоре отражен большой цикл исследований различных механизмов инициирования детонации, проведенных по идеям и под непосредственным руководством Фортова. Кратко упомянуты так называемые “световые детонационные волны” и детонационные волны при разрушении сверхпроводников. Более подробно представлены результаты исследований по неравновесному инициированию детонации высокоэнергетичными соударениями во фронте ударной волны и вследствие квантовых эффектов при повышенных давлениях. Но наиболее полно и детально описаны результаты изучения нового физического явления – детонационной волны конденсации, впервые обнаруженного по идеям Фортова при химической конденсации нестабильных молекул за фронтом ударной волны. В заключительной части обзора представлены идеи и предложения Фортова о практическом использовании детонационной волны конденсации для разработки нового, экологически чистого энергетического цикла, исключаящего эмиссию окислов углерода.

DOI: 10.31857/S004036442106003X

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Неравновесные процессы во фронте ударной волны
2. Квантовые эффекты увеличения частот высокоэнергетических соударений
3. Реальный вклад “суперстолкновений” в инициирование химических реакций
4. Рекомбинационное возбуждение растущих кластеров за фронтом ударной волны
5. Новое физическое явление – детонационная волна конденсации
 - 5.1. Экзотермика пиролиза недокси углерода
 - 5.2. Детонационная волна конденсации в недокси углерода
 - 5.3. Детонационная волна конденсации в ацетилене
 - 5.4. Общие закономерности детонационных волн конденсации
6. О практическом использовании детонационной волны конденсации

Заключение

Список литературы

ВВЕДЕНИЕ

Интересы В.Е. Фортова охватывали чрезвычайно широкий круг проблем, включающих экстремальные состояния вещества, физику плазмы, астрофизику, уравнения состояния вещества и т.д. Однако особое место в круге его интересов всегда занимали проблемы горения и детонации. Владимир Евгеньевич всегда считал себя учеником и последователем академика Я.Б. Зельдовича, по рекомендации которого в 1968 г. он начал свою научную деятельность в Институте проблем химической физики в Черноголовке. С тех пор и до последних дней своей жизни он уделял вопросам инициирования детонации огромное внимание, часто называя их “вечнозеленой темой” в современной физике. При этом, помимо углубленного исследования различных аспектов детонации (пересжатая и недосжатая, спиновая и галолирующая детонация и т.п.), Владимира Евгеньевича особенно привлекал поиск новых физических механизмов, способных инициировать детонацию, а также различных аналогов классической детонации, инициируемой и поддерживаемой экзотермическими химическими реакциями в горючих и взрывчатых веществах.

В частности, он предложил инициировать так называемые “световые детонационные волны” с помощью лазерного излучения, и в работе [1] действительно экспериментально наблюдался детона-

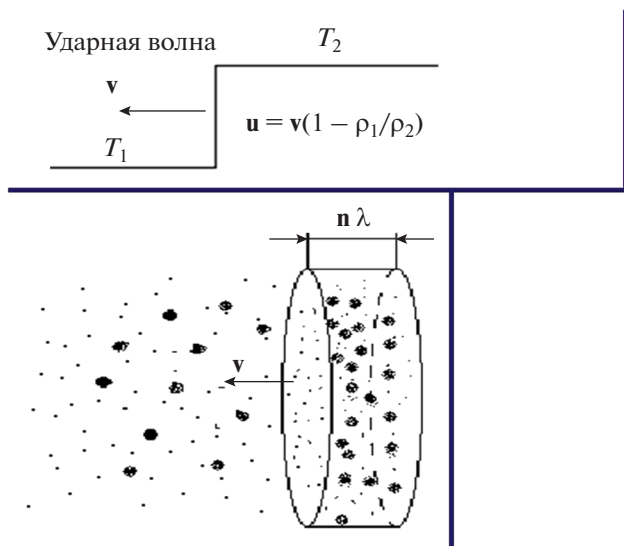


Рис. 1. Схема движения и нагрева газа во фронте ударной волны в легком газе с малой примесью тяжелых молекул.

ционно-подобный режим разрушения волоконных световодов под действием интенсивного лазерного излучения. В [2] В.Е. Фортов рассмотрел другой интересный аналог детонации — так называемый детонационный механизм распространения нормальной фазы в сверхпроводниках с электрическим током, когда мощное джоулево энерговыделение генерирует ударную волну, во фронте которой происходят сжатие и необратимый разогрев вещества, разрушающий сверхпроводящее состояние.

Но особый интерес Фортова привлекала возможность неравновесного инициирования детонации, т.е. создания условий, при которых можно было бы “запустить” детонацию, не вкладывая энергию, необходимую для начала химических превращений в термически равновесных условиях. Возможность реализации таких условий, помимо несомненного фундаментального значения, по мнению В.Е. Фортова, с одной стороны, могла открыть новые перспективы для разработки более эффективных энергетических устройств, а с другой стороны, повысить безопасность при работе с горючими и взрывчатыми веществами.

Вследствие неослабного интереса Фортова к этой проблематике и его разнообразных идей в этом направлении, под его руководством был проведен широкий круг исследований различных механизмов неравновесного инициирования детонации, результаты которых представлены в данном обзоре.

1. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ ВО ФРОНТЕ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Одной из первых возможностей неравновесного инициирования детонации, вызвавшей чрезвычай-

ный интерес Владимира Евгеньевича, была идея Я.Б. Зельдовича [3] о возможности неравновесного инициирования химических реакций в зоне поступательной релаксации во фронте ударной волны в газовых смесях. Существо этого эффекта имеет весьма простую и ясную физическую природу. С молекулярно-кинетической точки зрения можно рассматривать фронт ударной волны как некий быстрый молекулярный пучок, налетающий на покоящийся газ. Поэтому до установления максвелловского распределения есть зона, где преобладают соударения со средней энергией, определяемой скоростью ударной волны, а не равновесной температурой за ней. Очевидно, что наиболее сильно этот эффект должен проявляться в легком газе с малой примесью тяжелых молекул — волна движется быстро и пучок тяжелых молекул будет испытывать очень высокоэнергетические соударения (рис. 1). На рис. 1 T_1 , ρ_1 и T_2 , ρ_2 — равновесные температуры и плотности газа перед и за фронтом ударной волны; v — скорость ударной волны; u — скорость потока газа за волной $u = v(1 - (\rho_1/\rho_2))$; λ — длина пробега в легком газе; n — отношение массы тяжелых молекул к массе молекул несущего легкого газа.

Этот эффект достаточно хорошо подтверждается численными расчетами как методом Монте-Карло нестационарного статистического моделирования (ММКНСМ), впервые предложенным Бердом [4] и последовательно развиваемым в работах С.В. Куликова с соавторами [5–9], так и на базе приближенного решения уравнения Больцмана для структуры фронта ударной волны, развитого в работе Мотт-Смита [10] и получившего дальнейшее развитие в работах В.Ю. Великодного с использованием модифицированного метода Тамма–Мотт-Смита (ММТМС) [11–13]. На рис. 2 приведен пример расчета относительных темпе-

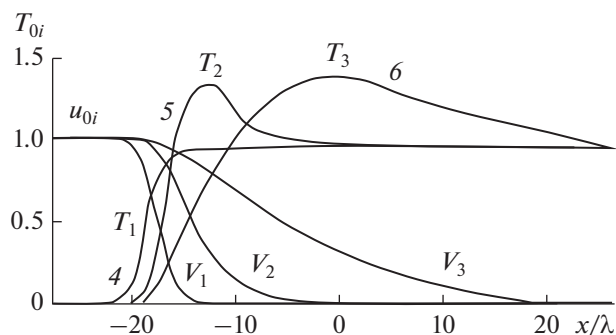


Рис. 2. Профили относительных температур и скоростей различных компонент газовой смеси в зоне поступательной релаксации ударной волны, рассчитанные методом ММКНСМ [6]; массы различных компонент соотносятся как $m_1 : m_2 : m_3 = 1 : 20 : 80$, а их концентрации как $n_1 : n_2 : n_3 = 1000 : 1 : 1$; λ — длина свободного пробега в легком газе; число Маха ударной волны $M = 4$.

ратур и скоростей отдельных компонент смеси, состоящей из молекул легкого газа и 0.1% примеси тяжелых молекул с массой в 20 и 80 раз больше в зоне поступательной релаксации ударной волны [6]. Все величины отнесены к равновесным значениям за фронтом ударной волны. Хорошо видно существенное превышение температур тяжелых компонент над равновесными значениями на расстояниях, достигающих 40 длин свободного пробега в легком газе.

Еще более сильный эффект предсказывают результаты приближенного решения уравнения Больцмана методом ММТМС, позволяющие рассчитывать поведение функции распределения парных соударений молекул по скоростям в высокоэнергетической области. На рис. 3 представлены результаты работы [13] расчетов интеграла соударений

$$F(v_{ij}) = \int_{v_{ij(\min)}}^{\infty} \int f(v_i) f(v_j) dv_i dv_j, \quad (1)$$

отнесенного к равновесному за фронтом ударной волны

$$F_{eq} = \langle v \rangle \exp(-E/kT_2). \quad (2)$$

Здесь $f(v)$ – функции распределения сталкивающихся молекул по скоростям. Расчеты проведены для соударений молекул йода с энергией $E = 5.45$ эВ в зоне поступательной релаксации ударной волны с числом Маха $M = 4.5$ в смеси 1% I_2 с различными легкими газами. Нетрудно видеть, что число таких высокоэнергетических соударений возрастает на много порядков, резко увеличиваясь с уменьшением массы молекул несущего газа.

Разумеется, столь существенное увеличение частот высокоэнергетических соударений во фронте ударной волны при определенных условиях могло приводить к неравновесному инициированию процессов воспламенения и детонации. Для изучения такой возможности были проведены эксперименты по воспламенению 5%-ной стехиометрической смеси $2H_2 + O_2$, разбавленной газами различной молекулярной массы (He, Ne, Ar, CO_2) за ударными волнами [14]. На рис. 4 приведены результаты этих экспериментов, демонстрирующие, что, действительно, в наиболее легком газе-разбавителе гелии задержки воспламенения оказываются существенно короче, чем в остальных смесях, и воспламенение наблюдается при значительно более низких температурах.

2. КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ЧАСТОТ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОУДАРЕНИЙ

Позднее внимание В.Е. Фортова привлекли работы А.Н. Старостина с сотрудниками [15–17], где

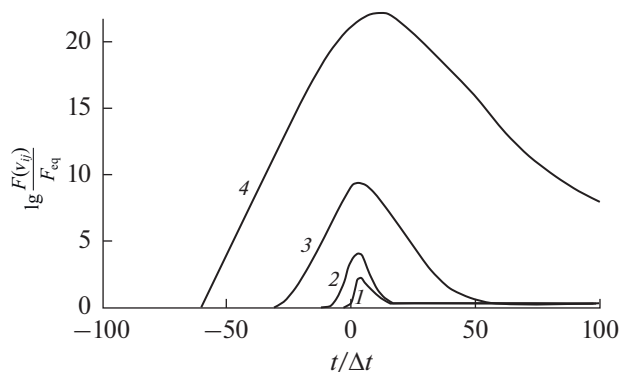


Рис. 3. Эволюция интеграла соударений малой примеси молекул йода между собой с энергиями 5.45 эВ при $M = 4.5$ во фронте ударной волны в различных газах: 1 – Ar, 2 – Ne, 3 – He, 4 – H_2 [13].

на основе квантово-механических расчетов предсказывалось увеличение высокоэнергетических “хвостов” функций распределения по импульсам при повышенных давлениях в силу проявления принципа неопределенностей для энергии сталкивающихся частиц при высокой частоте соударений. Такие квантовые эффекты уже не были связаны с фронтом ударной волны и могли приводить к неравновесному инициированию процессов воспламенения и детонации даже в термически равновесном газе при невысоких температурах. На рис. 5 приведены результаты расчетов [18] увеличения функции распределения высокоэнергетических соударений при повышенных давлениях и температуре 1000 К.

Учет квантовых поправок к функции распределения приводил к измененному выражению для констант скоростей высокопороговых реакций [18]:

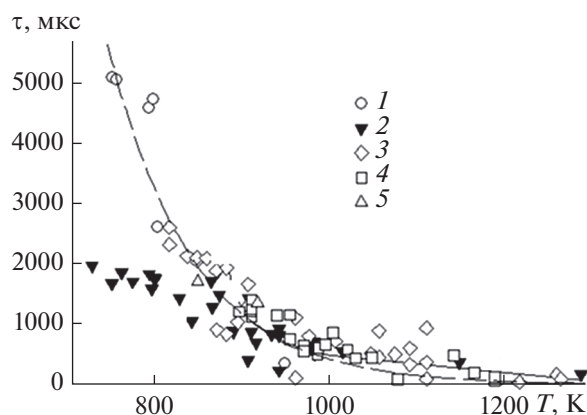


Рис. 4. Времена задержки воспламенения стехиометрической смеси 10% $H_2 + 5\% O_2$ за ударной волной в различных газах-разбавителях: 1 – Ar, 2 – Ne, 3 – $CO_2 + Ar$, 4 – CO_2 , 5 – Ne; кривая – результаты численного моделирования для смеси с Ar (1) при давлении $P = 1$ атм [14].

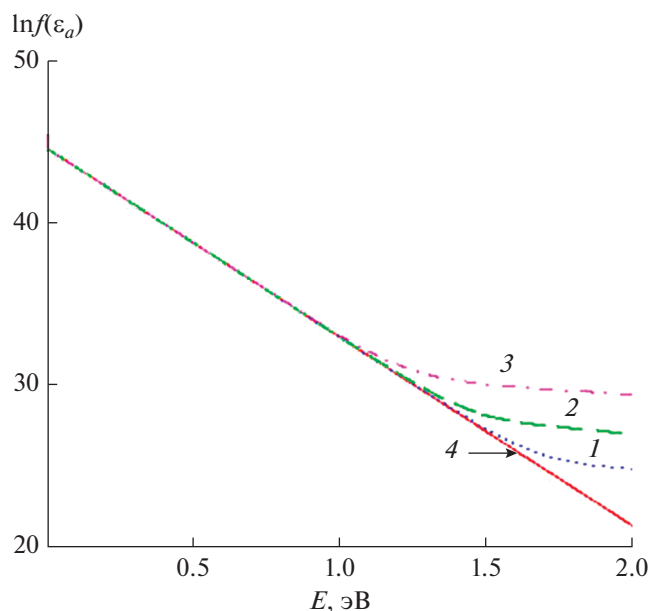


Рис. 5. Влияние квантовых эффектов на увеличение функции распределения высокоэнергетичных соударений при $T = 1000$ К и повышенных давлениях [18]: 1 – $P = 1$ бар, 2 – 10, 3 – 100, 4 – распределение Максвелла.

$$k = k_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{T}} \left(1 + e^{-\frac{\Delta E_0 - Q}{T}} \phi \right), \quad (3)$$

где ΔE_0 – энергия активации, Q – тепловой эффект реакции, а $\phi \sim P/T^{1/2}$ – квантовая поправка.

Из данного выражения следовало, что при $e^{-\frac{\Delta E_0 - Q}{T}} \phi \gg 1$ температурная зависимость константы скорости должна выполаживаться и эффективная энергия активации должна становиться равной теплоте реакции.

В совместных работах В.Е. Фортова и А.Н. Старостина с сотрудниками [18, 19] были проанализированы многократно упоминающиеся в литературе расхождения между наиболее полными классическими расчетами и экспериментальными данными об иницировании воспламенения и детонации в водородо-кислородных смесях при невысоких температурах и повышенных давлениях. На рис. 6 приведены результаты выполненных расчетов в сравнении с наиболее достоверными экспериментальными данными. Хорошо видно, что учет квантовых эффектов позволил полностью устранить разногласие расчетных и экспериментальных данных.

3. РЕАЛЬНЫЙ ВКЛАД СУПЕРСТОЛКНОВЕНИЙ В ИНИЦИИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Необходимо отметить, что, несмотря на оптимистические заключения работ [14, 18, 19] про

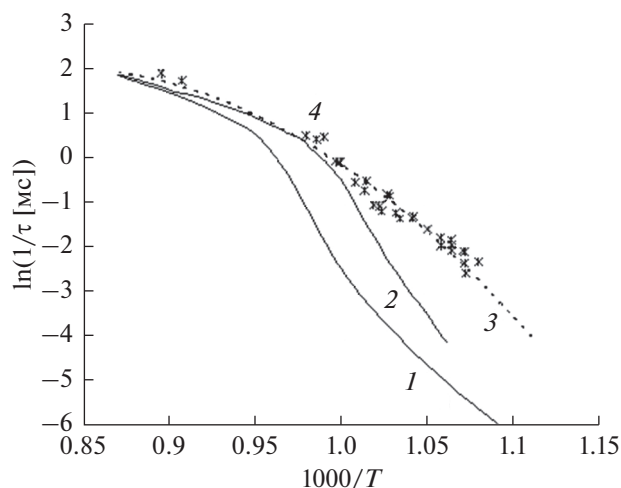


Рис. 6. Аррениусовская зависимость задержек воспламенения в смеси 4% $H_2 + 2\% O_2 + Ar$: 1 – расчеты по классической кинетической модели (GRI-Mech-III) [21], 2 – расчеты по модифицированной модели GRI-Mech [22], 3 – расчеты по модифицированной модели GRI-Mech [22] с учетом квантовых поправок [18], 4 – экспериментальные данные [20].

успешное описание экспериментальных фактов об ускорении воспламенения и детонации водородо-кислородных смесей при невысоких температурах и повышенных давлениях, все теоретические рассуждения работ [3, 5–7, 11, 12, 15–17] касались лишь увеличения частот высокоэнергетичных соударений с энергией ΔE_0 , необходимой для преодоления барьеров высокопороговых реакций иницирования воспламенения. В то же время очевидно, что для фактического прохождения химической реакции необходимо, чтобы вся кинетическая энергия соударения была передана во внутренние степени свободы реагирующей молекулы. Этот вопрос практически не рассматривался в работах [6, 12, 16, 17], утверждающих о влиянии высокоэнергетичных соударений на скорости химических реакций, т.е. по умолчанию считалось, что вероятность неупругого столкновения или стерического фактора перехода $P_{\text{eff}} = 1$.

На самом деле, согласно общепринятым представлениям, основным механизмом активации высокопороговых химических процессов является механизм “слабых” соударений, по которому энергия передается во внутренние степени свободы малыми порциями ΔE , как правило не превышающими энергию колебательного кванта [23, 24]. Очевидно, что такой ступенчатый механизм, требующий большого количества возбуждающих столкновений, в условиях фронта ударной волны неосуществим и реальная вероятность процесса определяется парциальной вероятностью передачи anomalously большой порции энергии при единичном соударении. Это же обстоятельство касается возможности проявления квантовых эффектов увеличения частот высокоэнергетичных соударений

в реальном изменении констант скоростей реакций, не учтенной в соотношении (3).

В адиабатическом приближении, где вероятность перехода экспоненциально убывает с ростом параметра Мессе $\xi = Ea/(hv)$ (a – прицельный параметр, v – скорость соударения) [25], вклад таких процессов оказывается пренебрежимо мал даже при $E = 1$ эВ и $v = 5000$ м/с, поэтому эффективное сечение неупругого соударения с передачей нескольких электрон-вольт полностью определяется вероятностью “сильного” неадиабатического перехода. Наиболее разработанной моделью неадиабатических переходов является приближение Ландау–Зинера, опирающееся на рассмотрение потенциальных поверхностей квазимолекулы, образующейся из сталкивающихся частиц, однако количественные расчеты вероятностей перехода даже для простейших систем типа атом–двухатомная молекула оказываются весьма сложными и ненадежными [25]. Следует отметить, что в начале 90-х гг. прошлого века была популярна дискуссия о роли “сильных” соударений или так называемых “суперстолкновений”, играющих, несмотря на малые вероятности переходов, существенную роль в кинетике химических реакций многоатомных молекул [26–29]. Однако механизм таких “суперстолкновений” был проработан довольно слабо как в связи с трудностями анализа маловероятных процессов в траекторных расчетах, на которых основаны все теоретические рассуждения, так и в связи с чрезвычайной ограниченностью имеющегося экспериментального материала [30, 31]. Более того, позднее авторы этой теории вынуждены были отказаться от своей идеи, убедившись, что более аккуратные расчеты указывают на пренебрежимо малую вероятность таких переходов [32].

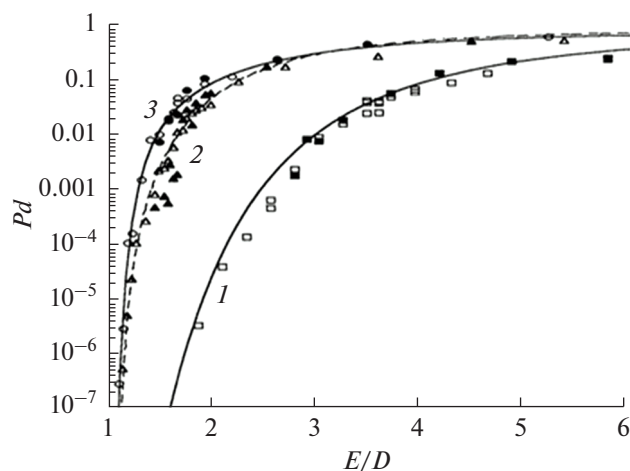


Рис. 7. Вероятности диссоциации молекул кислорода при однократном соударении с атомами различных газов в зависимости от энергии соударения E (D – энергия диссоциации): 1 – He, 2 – Ar, 3 – Xe [33].

На рис. 7 приведены примеры таких траекторных расчетов для вероятности диссоциации молекул кислорода в однократных соударениях с атомами различных газов в зависимости от отношения энергии соударения к энергии диссоциации [33]. Хорошо видно, что для заметных вероятностей таких переходов необходимы энергии соударений существенно выше энергий диссоциации даже при столкновениях с атомами наиболее тяжелых инертных газов.

Эти результаты несколько поколебали уверенность в том, что истинная причина наблюдаемого ускорения воспламенения водородо-кислородных смесей при невысоких температурах действительно связана с вкладом однократных “суперстолкновений”. Действительно, в более поздних работах [34, 35] показано, что причина расхождения экспериментальных данных по задержкам воспламенения в ударных трубах с расчетами может быть связана с погрешностями измерений при невысоких температурах и длительных временах измерения [34], а ускорение воспламенения в легких газах может быть объяснено снижением эффективности тушения активированных частиц [35].

4. РЕКОМБИНАЦИОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ РАСТУЩИХ КЛАСТЕРОВ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Таким образом, наблюдаемые эффекты уменьшения задержек воспламенения не могли служить однозначным свидетельством влияния высокоэнергетических соударений на скорости химических реакций. Однако существовал ряд других экспериментальных данных, в которых наблюдались пики неравновесного излучения за фронтом ударной волны в различных инертных газах с малой примесью тяжелых молекул. Впервые подобные результаты были опубликованы в работе [36], где наблюдались пики излучения за ударной волной в смеси 1% CS_2 с различными газами (He, Ar, Kr, Xe). Позднее подобные пики излучения наблюдались за ударными волнами в инертных газах, содержащих небольшие примеси C_3O_2 [37], $Mo(CO)_6$ [38] и $Fe(CO)_5$ [35]. На рис. 8 приведены примеры пиков излучения на длине волны 615 нм, зарегистрированных в смесях, содержащих 0.5–2% $Fe(CO)_5$ в He и Ar при невысоких температурах (1210 ± 80 K) [35]. Хорошо видно, что в гелии интенсивности пиков излучения существенно больше, чем в аргоне, хотя сразу бросается в глаза, что длительность пиков достигает 5 мкс, что более чем на порядок превышает длительность зоны релаксации во фронте ударной волны. Абсолютно аналогичные результаты были зарегистрированы во всех других исследованных смесях.

В работе [35] был предпринят детальный кинетический анализ полученных данных. В качестве первого предположения рассматривалась возмож-

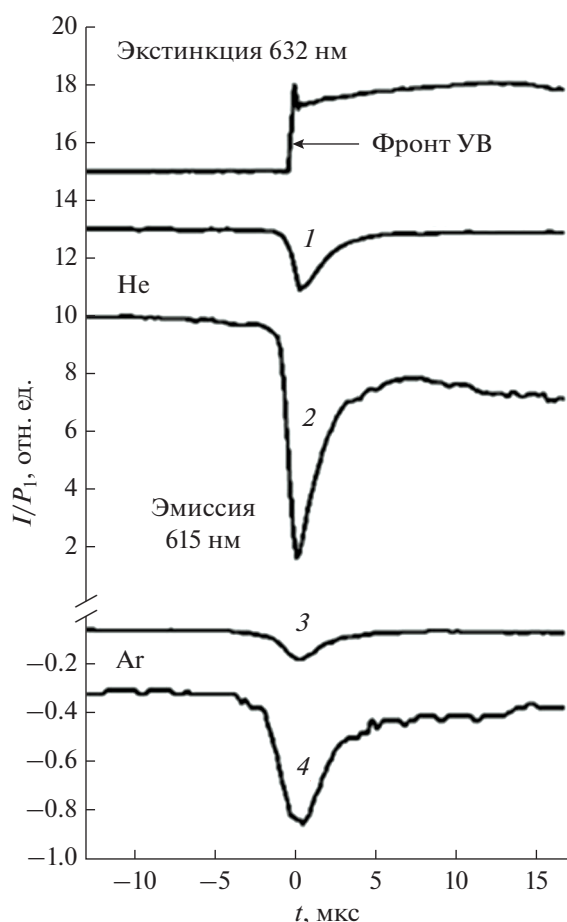


Рис. 8. Пики неравновесного излучения, зарегистрированные за ударными волнами в смесях 0.5–2% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в He и Ar [35]: 1 – $T = 1220$ К, 0.5% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в He; 2 – 1290, 2.0%; 3 – 1200, 0.5% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в Ar; 4 – 1130, 2.0%.

ность возбуждения наблюдаемых пиков излучения в высокоэнергетичных столкновениях в зоне поступательной релаксации во фронте ударной волны. Показано, что в этом случае, если измеренная интенсивность излучения I пропорциональна концентрации возбужденных молекул R_{max}^* , все полученные при различных скоростях ударной волны в различных газах результаты должны были лечь на единую прямую на графике в координатах

$$\ln(R_{\text{max}}^*/n_1) \sim 2/(\mu_i u^2).$$

Здесь n_1 – концентрация $\text{Fe}(\text{CO})_5$ перед фронтом ударной волны, μ – приведенная масса сталкивающихся молекул, u – скорость ударной волны. На рис. 9 приведены результаты проведенного анализа. Как видно, предположение не верно, и точки для каждой из смесей описываются различными прямыми с разными наклонами.

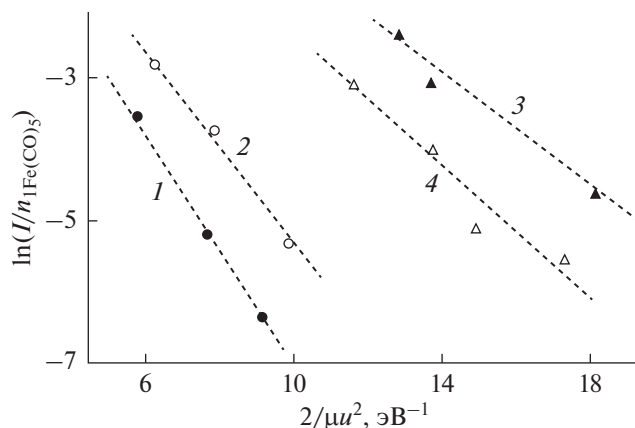


Рис. 9. Больцмановская зависимость максимальной интенсивности пиков излучения, наблюдавшегося за фронтом ударных волн в аргоне (1, 2) и гелии (3, 4), содержащих различные концентрации примеси $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (1, 3 – 2%; 2, 4 – 0.5%) [35].

В другом рассмотренном механизме предполагалось, что излучение возникает при быстрой рекомбинации атомов железа, образующихся при распаде $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в релаксационной зоне ударной волны. С использованием имеющихся литературных данных по кинетике диссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ было показано, что в условиях проведенных экспериментов ($T > 800$ К, $P > 3$ бар) диссоциация $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и образование малых кластеров железа протекают очень быстро, так что максимальная концентрация малых кластеров Fe_2 – Fe_9 достигается менее чем за 1 мкс. Поэтому для количественного анализа полученных данных в работе [35] была разработана полная кинетическая схема распада $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и образования кластеров железа в основном и электронно-возбужденном состояниях. Результаты моделирования показали, что в этом случае максимальная интенсивность излучения при различных концентрациях $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в аргоне и гелии в зависимости от температуры за ударной волной T_2 должна описываться единой зависимостью:

$$\ln\left(\frac{R_{\text{max}}^*}{z_i n_2}\right) \sim \frac{1}{T_2},$$

где z – отношение эффективностей тушения возбужденных кластеров железа в аргоне и гелии; n_2 и T_2 – концентрация $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и температура за фронтом ударной волны. Рис. 10 демонстрирует, что данный подход позволил успешно описать все полученные данные.

Таким образом, результаты, полученные в работе [35], позволили заключить, что возникновение пиков неравновесного излучения во фронте ударных волн в различных инертных газах, содержащих малые примеси $\text{Fe}(\text{CO})_5$, обусловлено не высо-

коэнергетичными соударениями в зоне поступательной неравновесности, а возбуждением малых железных кластеров при быстрой конденсации пересыщенного пара атомов железа, образующегося при мгновенной диссоциации Fe(CO)₅ за фронтом ударной волны. Более того, подход, развитый в данной работе, позволил дать альтернативную интерпретацию ряда других результатов, приписываемых влиянию высокоэнергетичных соударений в зоне поступательной релаксации ударной волны [14, 36]. Было сформулировано утверждение, что наиболее вероятным механизмом возникновения наблюдаемых пиков излучения за ударными волнами в смесях, содержащих примеси различных тяжелых молекул, могли являться быстрые вторичные экзотермические процессы при конденсации продуктов их распада.

Последующий кинетический анализ подтвердил, что все исследованные примеси тяжелых молекул при данных параметрах ударных волн действительно очень быстро диссоциируют с образованием соответствующего сильно пересыщенного пара и его последующей “взрывной” конденсацией. Так, для анализа результатов экспериментов с примесью сероуглерода [36] в работе [39] была предложена следующая кинетическая схема (таблица).

Расчеты, проведенные по этой схеме, позволили достаточно хорошо описать наблюдаемые в работе [36] пики излучения (рис. 11).

Аналогичный анализ, проведенный для наблюдаемых пиков излучения в смесях, содержащих 70 ppm Mo(CO)₆ + Ar, также полностью подтвердил, что природа этих пиков связана с неравновесным возбуждением растущих кластеров молибдена.

Но наиболее интересные результаты были получены при исследовании смесей, содержащих примеси недоокиси углерода C₃O₂. Недокись углерода представляет собой весьма нестабильное летучее соединение, и при нагревании до 1400–1600 К его молекулы быстро разлагаются, образуя атом угле-

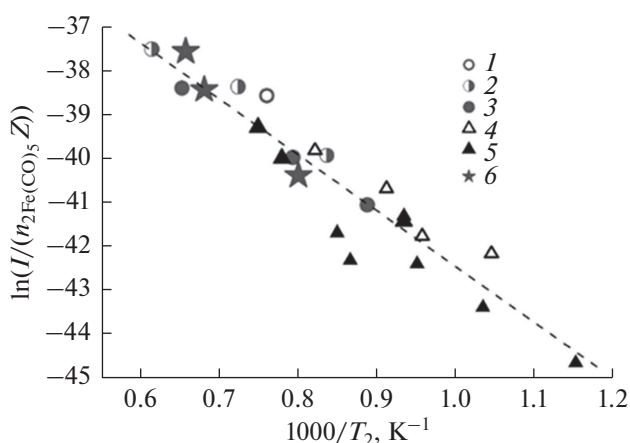
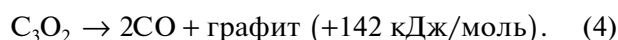


Рис. 10. Зависимость максимальной интенсивности излучения на 615 нм при различных концентрациях Fe(CO)₅ в аргоне и гелии [35]: 1 – 0.1% Fe(CO)₅ в Ar, 2 – 0.5%, 3 – 2.0%, 4 – 0.5% Fe(CO)₅ в He, 5 – 2.0%, 6 – 1.0%.

рода и две молекулы СО. Образующийся при этом сильно пересыщенный углеродный пар начинает немедленно конденсироваться в кластеры и наночастицы. Термический распад недоокиси углерода в ударных волнах и последующее образование конденсированных углеродных наночастиц были исследованы в работах [43–47]. Интегральный тепловой баланс процесса превращения недоокиси углерода в конденсированный углерод и СО существенно положительный [43]:



Анализ детальной кинетики начальных стадий пиролиза недоокиси углерода и образования возбужденных кластеров углерода выполнен в работе [37]. С помощью эмиссионно-абсорбционных измерений в полосах Свана радикалов C₂ был исследован уровень возбуждения электронных и колебательных состояний радикалов при термическом рас-

Кинетическая схема образования и тушения возбужденных кластеров серы при термическом распаде CS₂

Реакция	Константа, [1/см ³]	Источник
CS ₂ + M → CS + S + M	6.06 × 10 ⁻⁹ exp(-40430/T)	[40]
CS ₂ + S → CS + S ₂ *	2.82 × 10 ⁻¹⁰ exp(-5922/T)	[41]
S + S + M → S ₂ + M	2.76 × 10 ⁻³³	[42]
S + S → S ₂ *	5.30 × 10 ⁻⁷ exp(-33000/T)	Оценки [39]
S _n + S + M → S _{n+1} + M	2.76 × 10 ⁻³³	»
S _n + S → S _{n+1} *	5.30 × 10 ⁻⁷ exp(-33000/T)	»
S _n * + M → S _n + M	(2.8–5.0) × 10 ⁻¹¹	»
S _n + S _m * → S _{n+m} *	(1.6–2.5) × 10 ⁻⁹	»

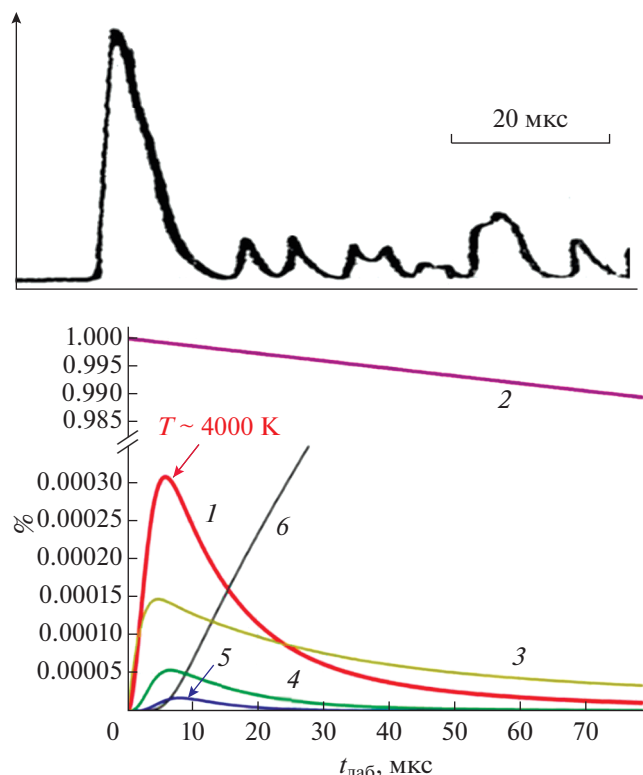


Рис. 11. Пик излучения, наблюдаемый в [36] за ударной волной в смеси 1% CS₂ + Kr при T = 1780 K (а), и результаты расчетов кинетики диссоциации CS₂ и образования кластеров серы [39] (б): 1 – суммарная концентрация возбужденных кластеров серы размерами от 3 до 9 атомов; 2 – [CS₂], 3 – [S₂], 4 – [S₄], 5 – [S₈], 6 – [S₁₀].

паде недокси углерода за ударными волнами. При этом было показано, что диссоциация C₃O₂ при температурах выше 2100 K сопровождается существенным перевозбуждением образующихся радикалов C₂, а при T > 2600 K наблюдается абсолютная инверсия на переходах Δv = 1 и Δv = 0 полос Свана, которая достигает максимальных значений при T ≈ 2800 K в смесях 1% C₃O₂ + Ne. На основании этих экспериментальных результатов в работе [37] был разработан детальный кинетический механизм, описывающий кинетику образования возбужденных кластеров углерода при пиролизе недокси углерода за ударными волнами.

5. НОВОЕ ФИЗИЧЕСКОЕ ЯВЛЕНИЕ – ДЕТОНАЦИОННАЯ ВОЛНА КОНДЕНСАЦИИ

Проведенные исследования практически подвели черту под попытками неравновесного инициирования воспламенения и детонации с помощью высокоэнергетичных соударений и окончательно подтвердили, что все наблюдаемые неравновесные явления за фронтом ударной волны в газах, содержащих небольшое количество тяжелых мо-

лекул, связаны со вторичными химическими реакциями в процессе их распада. Однако эти же исследования открыли новые неравновесные явления, связанные с экзотермическими процессами роста кластеров из пересыщенного пара, образующегося при мгновенном распаде различных нестабильных молекул за фронтом ударной волны. Именно эти результаты подтолкнули В.Е. Фортова к постановке вопроса о возможности использования этих экзотермических процессов роста кластеров и их последующей конденсации для инициирования детонации. В первую очередь, особенно с практической точки зрения, В.Е. Фортова заинтересовал вопрос о вкладе энергии конденсации углеродных наночастиц в горение и детонацию газообразных углеводородов, поскольку большинство этих процессов сопровождается образованием частиц конденсированного углерода. Известно, что теплота конденсации паров углерода в графит весьма велика и составляет около 720 кДж/моль, поэтому им был поставлен естественный вопрос: какова роль этой энергии при развитии волн горения и детонации углеводородов? В 2007 г. В.Е. Фортов сформулировал и другой, более принципиальный вопрос: возможно ли генерировать волну, поддерживаемую только тепловыделением конденсации?

Как показалось 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 времена роста конденсированных частиц могут потребовать миллионов столкновений.

Анализ имеющейся литературы тоже не вселял оптимизма. В частности, Лев Ландау описал скачок конденсации, возникающий при резком расширении и охлаждении пара в сверхзвуковой струе [48] (рис. 12). Но, как он отметил, при всем формальном сходстве с детонационной волной этот скачок не превращает поток из сверхзвукового в дозвуко-

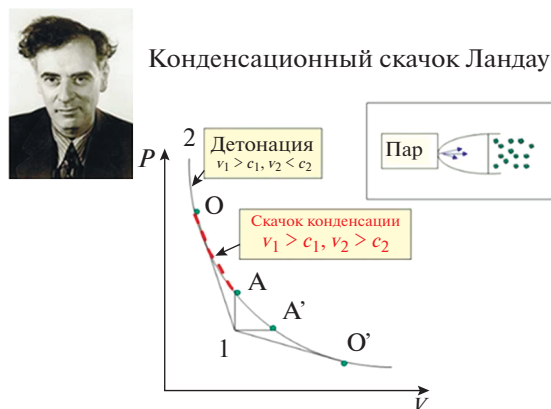


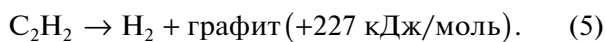
Рис. 12. Скачок конденсации в сверхзвуковой струе пересыщенного пара [48].

вой, и поэтому он соответствует участку адиабатической кривой, который обозначен на рис. 12 пунктирной линией, в то время как участок детонации лежит выше точки О. Другими словами, Ландау, рассматривая выделение тепла при конденсации, не рассматривал ситуацию, когда выделение тепла инициирует и поддерживает ударную волну.

Более того, если рассматривать некий объем, наполненный пересыщенным паром, то невозможно сформулировать условия для распространения 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 убавит степень пересыщения и таким образом замедлит скорость конденсации. Поэтому не возникает условий для формирования и распространения детонационной волны, для которой необходимыми условиями являются повышение давления и увеличение скорости звука вследствие экзотермических реакций (в классической детонации при окислении горючего газа).

Однако более пристальный анализ этой проблемы позволил сформулировать условия возникновения детонационной волны конденсации [49]. Основным условием должно являться 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 сопровождающиеся существенным выделением тепла процессы образования сильно пересыщенного пара и его последующей немедленной конденсации. Такой набор процессов, в отличие от хорошо известной “физической конденсации”, был назван “химической конденсацией” [49]. 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 впер-

вые наблюдали еще в конце XIX в. Берто и ле Шателье [50]. 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 для того, чтобы более наглядно и количественно точно определить роль энергии конденсации в формировании детонационной волны, было предложено использовать другое экзотермическое вещество — недоокись углерода C_3O_2 (4), при пиролизе которой уже наблюдалось неравновесное излучение кластеров C_2 , а также была изучена кинетика диссоциации и роста кластеров [37].

При этом принципиальное отличие процесса конденсации при пиролизе недоокиси углерода от любых углеводородов состоит в том, что атомы и кластеры углерода являются непосредственными продуктами ее диссоциации, в то время как при пиролизе углеводородов процесс формирования конденсированных углеродных наночастиц идет путем последовательного роста полиуглеводородных радикалов 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 [43].

Кроме того, как известно из работ [51–53], при температурах 1800–2500 К и давлениях 3–0 бар стадия роста кластеров до размеров 10^3 – 10^4 атомов, сопровождающаяся интенсивным тепловыделением, длится всего около 1–10 мкс.

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

5.1. Экзотермика пиролиза недоокиси углерода. В первой серии исследований, направленных на точное измерение тепловыделения конденсации углеродных наночастиц, эксперименты проводились в смесях, содержащих только 3% C_3O_2 в аргоне [54, 55]. Эксперименты проводились за отраженными ударными волнами в ударной трубе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 80 мм с камерой высокого давления (КВД) длиной 2.5 м и камерой низкого давления (КНД) длиной 6.3 м. Исследуемые газовые смеси, состоящие из 3% C_3O_2 и 5% CO_2 в Ar, готовились барометрически в смеситель-

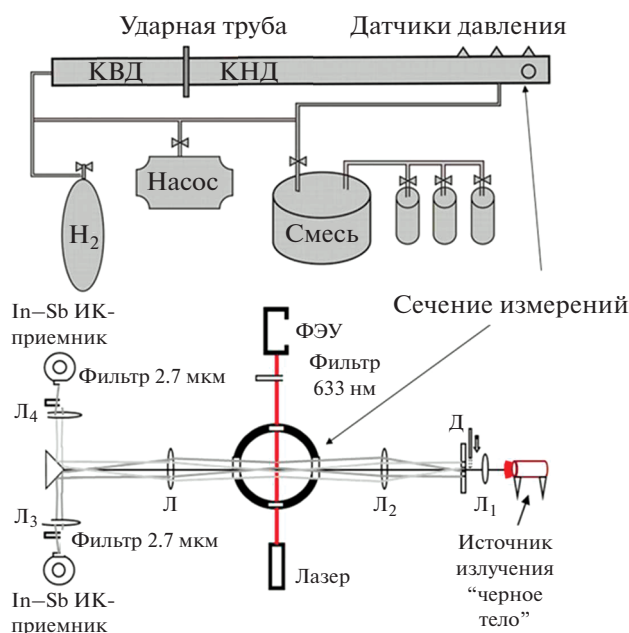


Рис. 13. Схема установки и измерений роста конденсированных углеродных наночастиц и температуры смеси при пиролизе недооксида углерода за ударными волнами [55].

ном сосуде из нержавеющей стали. В смесь для увеличения чувствительности ИК-термометрии добавлялся CO_2 , в том числе чтобы обеспечить возможность измерения температуры до начала образования частиц. Давление перед ударной волной варьировалось от 30 до 130 мбар. Начальные параметры смеси непосредственно за фронтом ударной волны были определены на основе данных о скорости ударной волны, измеренных по сигналам пьезоэлектрических датчиков. Результирующие “замороженные” температуры ударно-нагретого газа за отраженными ударными волнами T_5 были определены на основе одномерной газодинамической теории и предположения о колебательно-вращательном равновесии и замороженных химических реакциях. В экспериментах эти значения варьировались между 1400 и 2200 К. Максимальное время измерений за отраженной ударной волной изменялось в зависимости от условий эксперимента в диапазоне 800–1000 мкс.

На рис. 13 представлена схема установки и диагностической аппаратуры. Сечение измерений находилось на расстоянии 15 мм от торца ударной трубы. Регистрация образования и роста объемной фракции конденсированных частиц проводилась путем измерения экстинкции излучения He–Ne-лазера на длине волны 633 нм. Для измерения температуры использовался двухканальный обобщенный метод обращения спектральных линий [55, 56], основанный на одновременном измерении эмиссии и абсорбции в ИК-спектре на длине

волны 2.7 мкм. По одному из каналов проходило излучение от эталонного источника, которое пропусклось через наблюдаемый объем в ударной трубе. По второму каналу регистрировалось только спонтанное излучение из исследуемого объема. Оба оптически идентичных канала фокусировали свет из регистрируемого сечения ударной трубы через линзы CaF_2 ($f = 100$ мм, $d = 25$ мм) на два ИК-детектора InSb Judson J10D. Для выделения спектрального диапазона спектра поглощения и излучения в области $\lambda = 2.7 \pm 0.3$ мкм (что соответствует колебательной полосе поглощения CO_2 (1,0,1)) были выбраны полосовые фильтры с FWHM = 0.3 мкм (Laser Components). В качестве эталонного источника света использовалась лампа “Черное тело” в виде нагретой вольфрамовой трубки (внутренний диаметр – 3 мм, длина трубки – 40 мм). Внутреннее отражение внутри трубки обеспечивало излучательную способность ~ 0.95 на длине волны 2.7 мкм. Свет от открытого конца вольфрамовой трубки коллимировался с помощью линзы из CaF_2 ($f = 150$ мм, $d = 25$ мм) и направлялся через окошки ударной трубы. Эффективная яркостная температура T_0 излучения источника на $\lambda = 2.7$ мкм внутри измеряемого объема определялась с помощью пирометра и устанавливалась на $T_0 = 1700 \pm 20$ К путем регулировки тока лампы. Временное разрешение системы регистрации было около 10 мкс. Временные профили сигналов излучения $I_e(t)$ и поглощения + излучения $I_a(t)$ регистрировались независимо на двух каналах осциллографа. Интенсивность проходящего света через поглощающую среду определяется по закону Ламберта–Бэра, а корреляция между излучательной способностью и поглощением на любой длине волны определяется законом Кирхгофа для теплового излучения. Комбинация обоих соотношений определяет значение температуры исследуемой среды в виде следующего соотношения [55]:

$$T(t) = \frac{h\nu}{k} \left\{ \ln \left[1 + \left(e^{\frac{h\nu}{kT_0}} - 1 \right) \left(1 - \frac{I_a(t) - I_0}{I_e(t)} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad (6)$$

где $\nu = hc/\lambda$, I_0 – начальная интенсивность излучения эталонного источника. Такой метод применим, только если температура среды неизменна во всем наблюдаемом объеме и все ослабление зондирующего излучения возникает в результате поглощения (а не рассеяния). Первое условие выполняется в ударной трубе, если можно пренебречь граничными эффектами или осаждением холодных частиц на окнах. Последнее условие может быть принято, если размеры частиц углерода находятся в пределах значений Рэлея, т.е. размер частиц намного меньше, чем длина волны зондирующего света. С увеличением оптической плотности исследуемой смеси (при большой концентрации ча-

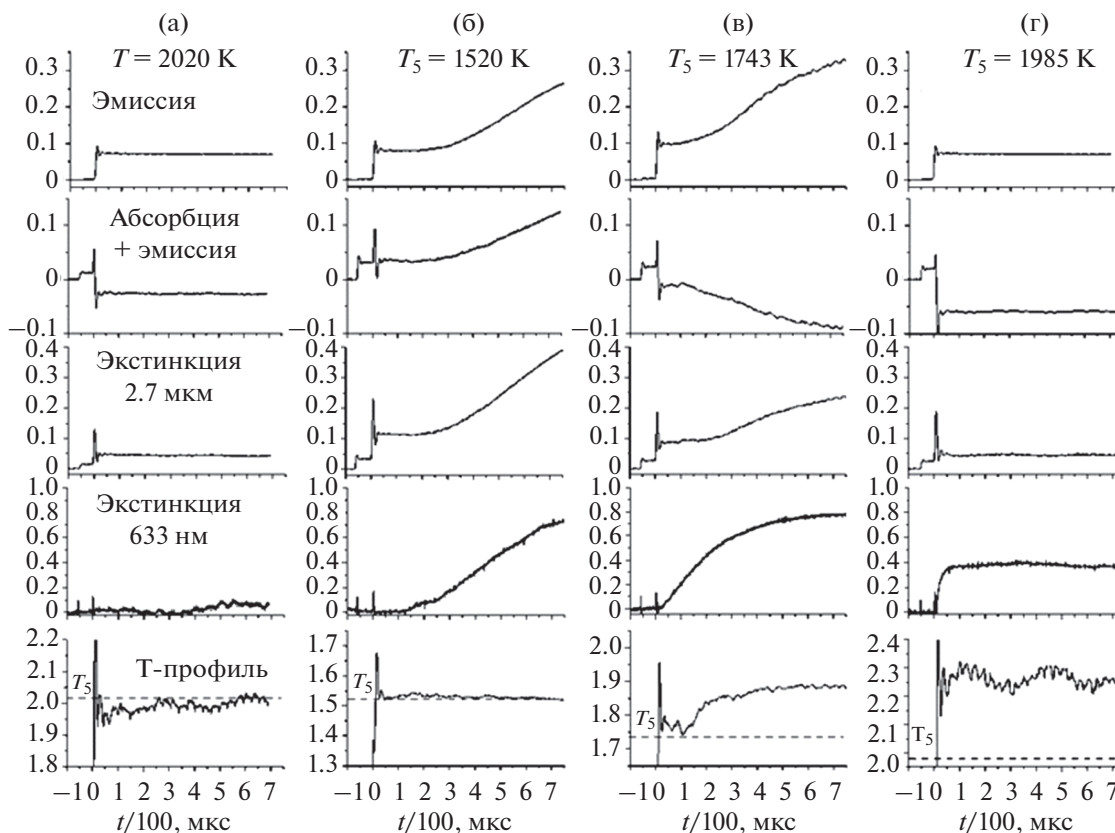


Рис. 14. Примеры зарегистрированных сигналов, оцененные по ним временные профили экстинкции на длинах волн $\lambda = 633$ нм и 2.7 мкм и температуры в смесях 5% CO_2 в Ar (а) и 3% $\text{C}_3\text{O}_2 + 5\%$ CO_2 в Ar (б)–(г) [54].

стиц) объем детектирования смещается в сторону окна детектирования, что тем не менее не имеет значения в однородной смеси. Однако во всех проведенных экспериментах выполнялись условия оптически тонкого слоя (т.е. поглощение составляло $<10\%$).

Примеры полученных сигналов и определенных по ним временных профилей оптической плотности частиц и текущей температуры смеси представлены на рис. 14. Верхние две осциллограммы на всех рис. 14 представляют сигналы эмиссии и суммы эмиссии и абсорбции, по которым определялась температура смеси, следующие две осциллограммы демонстрируют сигналы экстинкции на длинах волн 2.7 мкм и 633 нм, а нижний ряд – профили температуры смеси, определенные уравнением (6) по верхним двум осциллограммам. Сигнал экстинкции на 2.7 мкм определялся как разность эмиссионного и абсорбционно-эмиссионного сигнала на той же длине волны.

Перед проведением экспериментов с недоокисью углерода для проверки метода измерения температуры была проведена серия тестовых измерений в нереагирующих смесях, содержащих только 5% CO_2 в Ar (рис. 14а). Хорошо видно отсутствие экстинкции и хорошее согласие между измеренной темпе-

ратурой и рассчитанной “замороженной” температурой T_5 (пунктир на нижних графиках рис. 14). Расчетная погрешность измерений температуры зависела от разницы между T_0 и T_5 и варьировалась от ~ 20 К при $T_5 \sim T_0$ до ~ 50 К при $|T_5 - T_0| \sim 300$ К. Измерения в реагирующих смесях (3% $\text{C}_3\text{O}_2 + 5\%$ CO_2 в Ar), представленные на рис. 14б–14г, были выполнены в диапазоне “замороженных” температур $T_5 = 1400\text{--}2200$ К (т.е. в диапазоне, где в предшествующих работах [51, 52] наблюдался максимум оптической плотности и размеров частиц).

При наиболее низкой температуре $T_5 = 1520$ К (рис. 14б) оба сигнала экстинкции возрастают после времени индукции приблизительно в течение 300 мкс, что отражает образование частиц. Измеренная температура смеси хорошо совпадает с T_5 и остается постоянной в течение 700 мкс. Таким образом, в этом случае ни разложение C_3O_2 , ни образование частиц не вызывают заметных тепловых эффектов. При $T_5 = 1743$ К (рис. 14в) сигналы экстинкции выглядят аналогично, но измеренная температура показывает значения, близкие к T_5 , только в течение первых 100 мкс после прохождения фронта ударной волны. Через ~ 150 мкс температура поднимается на ~ 150 К, синхронно

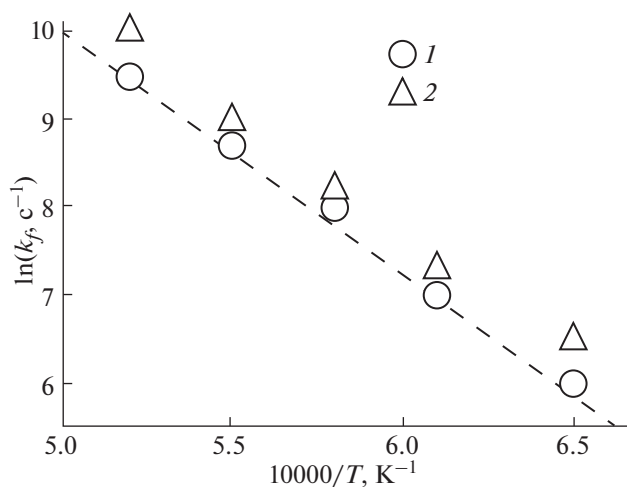


Рис. 15. Эффективные константы скорости роста частиц по измерениям экстинкции при 633 нм (1) и температуры (2) [55]; линия – константа скорости распада C_3O_2 , определенная в [43].

со значительным увеличением экстинкции в видимом и ИК-диапазоне. При $T_5 = 1985$ К (рис. 14г) сигналы экстинкции отражают быстрый рост частиц. При этом и измеренная температура сразу показывает значения почти на 300 К выше, чем T_5 . В течение дальнейшего времени эксперимента и экстинкция, и температура практически не меняются, что свидетельствует об установлении равновесия в смеси.

Таким образом, эти предварительные эксперименты предоставили первые данные о существенном и достаточно быстром разогреве смеси, содержащей всего 3% C_3O_2 . Эта информация представляла обнадеживающие сведения о возможности образования детонационной волны при конденсации паров углерода в данной системе. При этом необходимо еще раз подчеркнуть, что наиболее важное условие заключалось в том, что лимитирующей стадией всего процесса должна являться скорость образования паров углерода или, в случае углеводородов, активных радикалов, являющихся центрами последующей конденсации. Это принципиальное свойство “химической конденсации” обеспечивает экспоненциальное ускорение всего процесса с ростом температуры, что в свою очередь является необходимым условием возникновения и существования детонационной волны. Проведенные эксперименты позволяли определить выполнимость этого важного условия. Полученные данные о временных профилях экстинкции предоставили информацию о скорости роста объемной фракции конденсированной фазы f_V :

$$f_V = -\frac{\ln I/I_0}{\epsilon l},$$

где I и I_0 – интенсивности падающего и прошедшего излучения; l – длина оптического пути (диаметр ударной трубы); ϵ – коэффициент экстинкции углеродных наночастиц (для $\lambda = 633$ нм $\epsilon = 5.1 \times 10^6$ м⁻¹ [57]). Константа скорости объемной фракции конденсированной фазы k_f определялась путем экстраполяции поздних стадий роста частиц релаксационным уравнением:

$$\frac{df_V}{dt} = k_f(f_V^\infty - f_V).$$

Аналогично определялись константы скорости роста температуры смеси. На рис. 15 полученные данные о температурных зависимостях констант скорости роста частиц и температуры смеси [55] сопоставлены с данными о константе скорости (в см³ моль⁻¹ с⁻¹) распада C_3O_2 , измеренной в [43]:

$$k_d = 2 \times 10^{15} \exp(-10720/T).$$

Хорошо видно близкое согласие этих зависимостей, что подтверждает выполнение основного условия “химической конденсации” об экспоненциальном увеличении скорости образования конденсированных частиц с ростом температуры.

Другой важной особенностью распада недоокиси C_3O_2 и последующей конденсации углерода является полное отсутствие вторичных газообразных реакций: при диссоциации C_3O_2 в системе остаются только пары углерода и окись углерода CO, которая химически стабильна до $T < 4000$ К. Это обеспечивает возникновение волны конденсации непосредственно за зоной пиролиза исходных молекул.

Данные свойства пиролиза недоокиси углерода предоставили возможность провести простой анализ взаимосвязи между ростом конденсированных частиц и выделением тепла за ударными волнами различной интенсивности, что могло позволить оценить пороговые параметры формирования детонационной волны. Для достоверного подтверждения существования этого явления были проведены экспериментальные измерения изменения параметров волны конденсации при различных интенсивностях начальной ударной волны и концентрациях C_3O_2 .

5.2. Детонационная волна конденсации в недоокиси углерода. С этой целью следующая серия экспериментов была проведена в смесях, содержащих 10–30% C_3O_2 в Ar [58–61]. Температура и давление за отраженной ударной волной до химических превращений (так называемые “замороженные” параметры) находились в диапазонах 1400–2000 К и 4–9 бар. Фактическое давление и скорость ударной волны измерялись несколькими пьезодатчиками, установленными на различных расстояниях от 0 до 300 мм от торца ударной трубы. Кроме того, интенсивность излучения в диапазоне $\lambda = 633 \pm 10$ нм и экстинкция лазерного луча, отображаю-

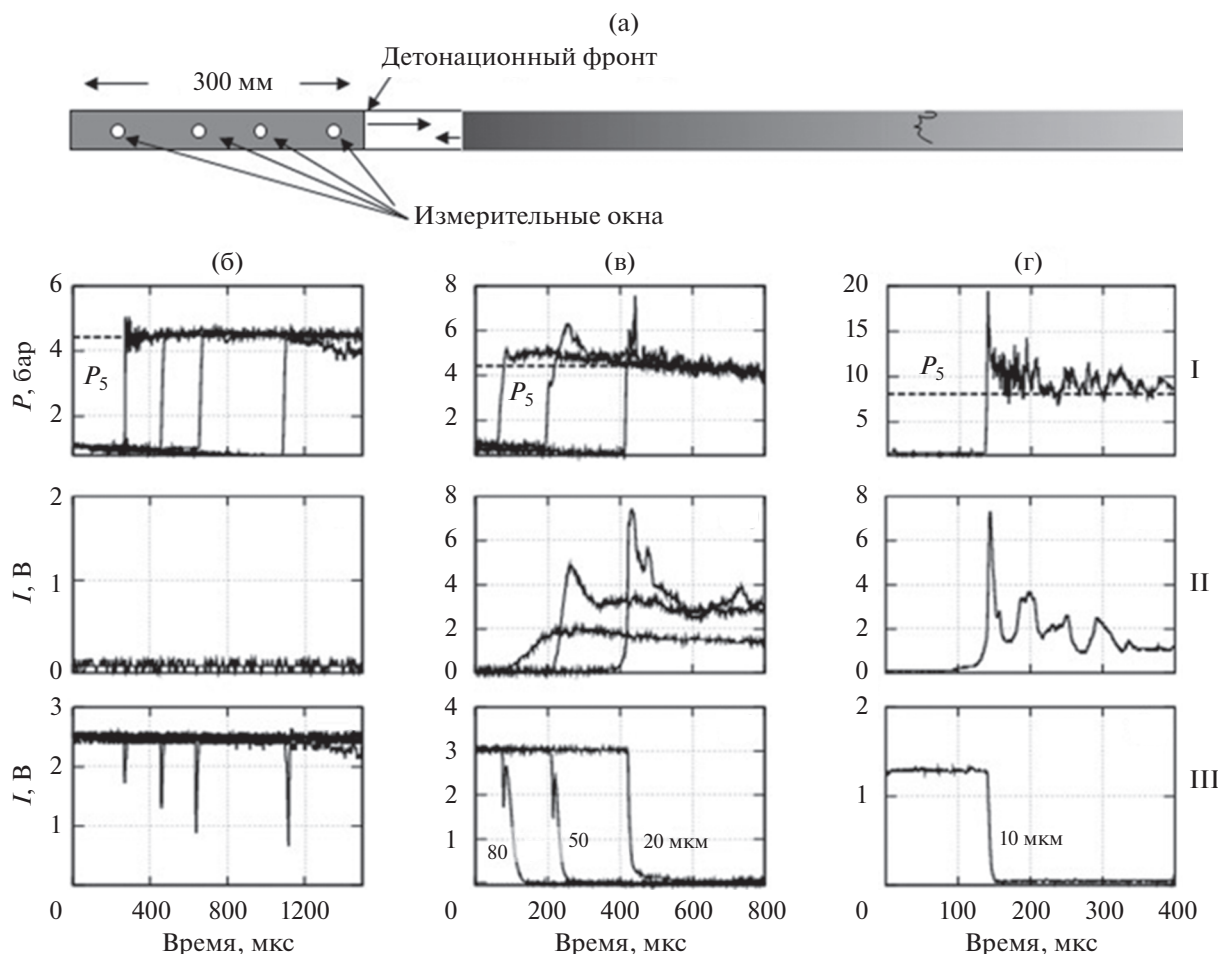


Рис. 16. Схема ударной трубы и измерительных окон (а), а также временные профили давления – I, излучения при 633 нм – II и ослабления лазерного излучения (экстинкции) – III, измеренные за ударными волнами в смесях $C_3O_2 + Ag$ на различных расстояниях (70, 140 и 295 мм) от торца ударной трубы [60]; смеси и “замороженные” температуры T_5 за волной возле торца: (б) – 10% $C_3O_2 + Ag$, $T_5 = 1390$ К; (в) – 10% $C_3O_2 + Ag$, 1620; (г) – 20% $C_3O_2 + Ag$, 1440; цифры на графиках – характерное время нарастания экстинкции.

шая образование конденсированных частиц, регистрировались через различные наблюдательные окна. На рис. 16 показаны несколько примеров экспериментальных сигналов. На рис. 16б приведены 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 составляла $V_5 = 920$ м/с. При этой относительно низкой температуре химические превращения C_3O_2 во время измерений незначительны [44, 45], и ударная волна распространяется с постоянной скоростью и давлением, при этом излучение и экстинкция отсутствуют, за исключением резкого ширен-сигнала в момент прохождения фронта ударной волны.

На рис. 16в 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” темпе-

ратура $T_5 = 1620$ 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 (пунктирная линия) наблюдается дополнительный рост давления, которое достигает ~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 с распространением ударной волны.

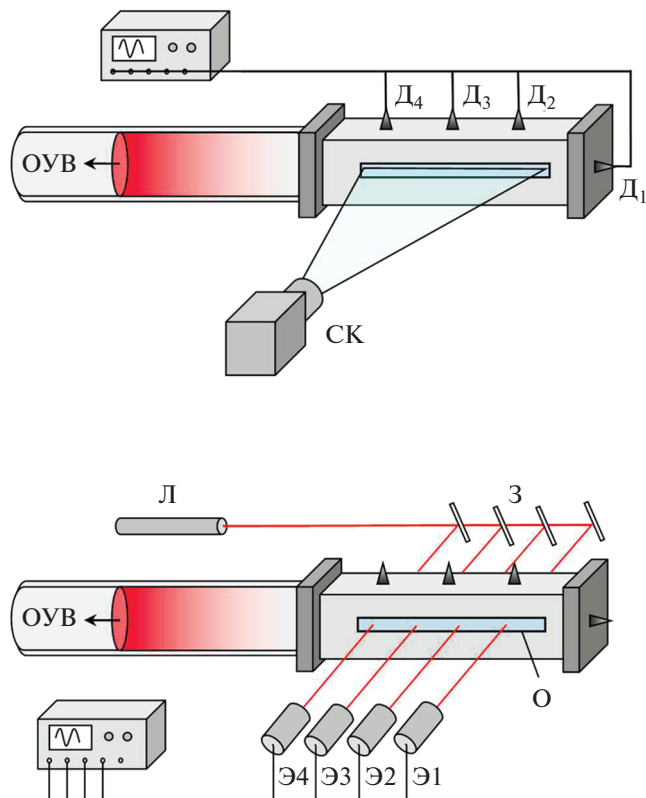


Рис. 17. Схема дополнительной секции ударной трубы (а) и многоканальной диагностики (б) формирования детонации за отраженной ударной волной (ОУВ) с помощью датчиков давления (Д1–Д4), временных разверток излучения с использованием прямоугольных сапфировых окон (О) и ICCD-камеры (СК), а также измерений лазерной экстинкции и собственного излучения потока с помощью непрерывного гелий-неонового лазера (Л), системы зеркал (З) и ФЭУ (Э1–Э4) [60].

В смесях, содержащих 20% C_3O_2 (рис. 16г), наблюдалось значительно более быстрое и интенсивное 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. 16г, довольно типичны для газовых детонационных волн [62–64].

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 мм², край которых располагался на расстоянии 25 мм от торца трубы. Через эти окна были зарегистрированы время-разрешенные изображения излучения за ударной волной в диапазоне 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 при $\lambda = 633$ нм, отражающая формирование конденсированных частиц. На рис. 17 представлена схема экспериментальной установки и основных методов диагностики.

На рис. 18 показана временная развертка интенсивности излучения за ударными волнами в смесях, первоначально содержавших 10, 20 и 30% C_3O_2 в аргоне. “Замороженные” температуры за фронтом отраженной ударной волны во всех случаях настолько низки, что излучение смеси перед процессами тепловыделения не могло быть зарегистрировано. В первом случае, в 10%-ной смеси наблюдается наиболее яркая картина постепенного развития детонационно-подобной структуры – хорошо видно, как волна конденсации, сопровождающаяся излучением, достигает 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 конден-

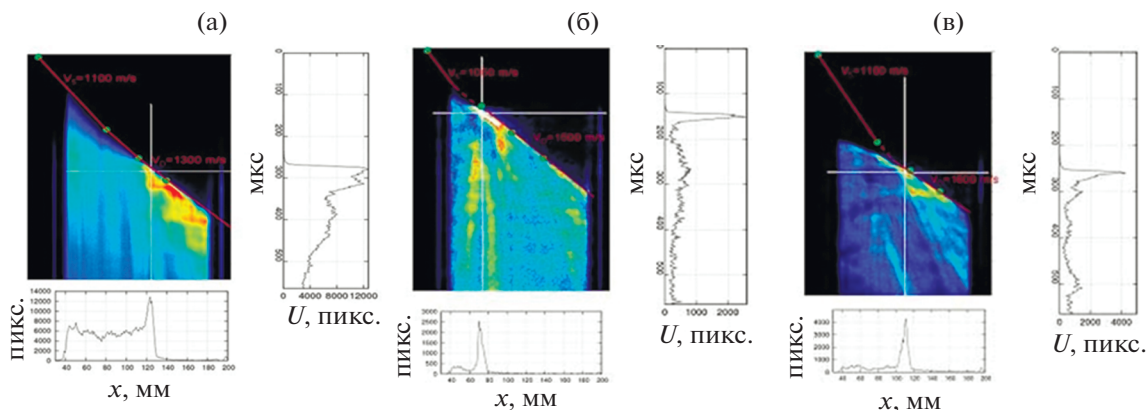


Рис. 18. Временные развертки интенсивности излучения и сечения в максимальных его значениях за фронтом ударной волны в смесях, изначально содержащих: (а) 10% C_3O_2 в Ar ($T_5 = 1650$ К, $V_5 = 1100$ м/с); (б) 20% (1530, 1050); (в) 30% (1490, 1100); начальное давление за фронтом отраженной ударной волны во всех экспериментах составляло 6 ± 1 атм [49].

сации настаивает 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 30% C_3O_2 наблюдается наиболее удивительное поведение ударной волны – сначала она ускоряется до 1600 м/с (от $V_5 = 1100$ 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) [45, 65].

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. 16в (график III), 16г (график II). Видно, что с усилением ударной волны (и ростом температуры) это время уменьшается от 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 разложения недоокиси углерода $C_3O_2 \rightarrow CO + C_2O$, которая имеет константу скорости $k_d = 2 \times 10^{15} \exp(-10720/T)$ см³ моль⁻¹ с⁻¹ [43], все остальные реакции протекают быстрее. В экспериментах [55] было показано, что до температур $T = 2200$ К эффективная константа скорости роста частиц практически совпадает с k_d . Однако такое течение процесса реализуется до тех пор, пока вследствие повышения температуры не вступят в действие обратные реакции распада кластеров и наночастиц. В работах [45, 46] 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 [46]. 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. 19 сравнением наблюдаемых параметров ударной волны с поведением адиабат Гюгонии [63, 66]

для исходных смесей (кривые I) и для смесей после конденсации (кривые II). Прямые линии 2–5 соответствуют расчетной скорости отраженной ударной волны. Точки б и лучи 2–б представляют экспериментально измеренные максимумы давления и скорость фронта ускоренной волны. Точки P_{exp} показывают установленные значения давления, а точки С–J демонстрируют параметры детонации Чепмена–Жуге, рассчитанные в одномерном приближении [66].

Можно видеть, что в смеси 10% $C_3O_2 + Ar$ (рис. 19а) луч 2–б 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 поведение волны может быть вызвано недостаточным тепловыделением, что приводит к продолжению поддержки распространения волны давлением газа, сжатого у торца трубы, за ее фронтом. Такой режим течения обычно называют “перешагнутой детонацией”.

В смеси 20% $C_3O_2 + Ar$ (рис. 19б) наблюдается очень хорошее совпадение измеренных и расчетных значений давления и скорости волны. В этих условиях расчетная температура за фронтом детонации составляет 2460 К, что, согласно [46, 51–53], соответствует почти максимальной скорости конденсации. Этот факт наглядно демонстрирует профиль экстинкции на рис. 16г (график II).

В более богатой смеси 30% $C_3O_2 + Ar$ (рис. 4в) измеренные значения давления и скорости волны лежат ниже расчетных параметров детонации. Этот факт может быть объяснен избыточным тепловыделением, приводящим к неполной конденсации при повышении 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 в динамику волны, и наблюдается так называемый режим затухающей, “недожаренной” детонации.

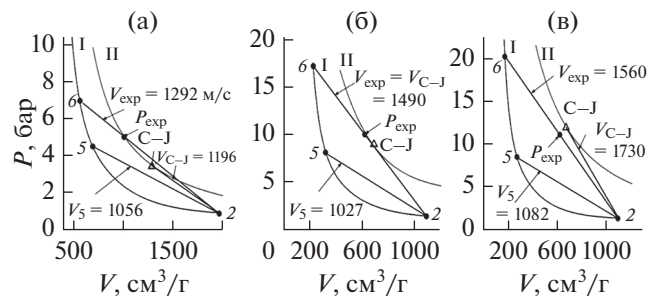


Рис. 19. Поведение адиабат Гюгонии для исходных смесей (кривые I) и для смесей после конденсации (кривые II): (а) – 10% $C_3O_2 + Ar$, $T_{C-J} = 2050$ К; (б) – 20% $C_3O_2 + Ar$, 2460; (в) – 30% $C_3O_2 + Ar$, 2830 [59].

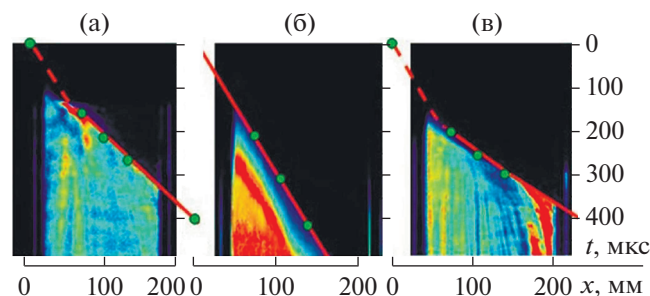


Рис. 20. Сравнение разверток интенсивности излучения за фронтом ударной волны в смесях, изначально содержащих 20% C_3O_2 (а) и 20% C_2H_2 (б), (в) в Ag при различных давлениях: (а) — $P = 7.5$ атм, (б) — 6 атм; (в) — 30 атм; красная линия — траектория фронта ударной волны, определенная по датчикам давления (зеленые точки) [73].

Таким образом, исследования, проведенные в смесях, содержащих диоксид углерода, достаточно убедительно показали, что существуют условия, при которых исключительно энергия конденсации углеродных наночастиц формирует и поддерживает детонационную волну. При этом параметры детонационной волны конденсации вполне хорошо описывались в рамках классической одномерной теории детонации Зельдовича–Неймана–Дёринга.

5.3. Детонационная волна конденсации в ацетилене. Из результатов исследований, проведенных в диоксиде углерода, следовал вывод, что процесс выделения тепла при конденсации углерода должен играть определенную роль при детонации большинства углеводородных топлив, которая сопровождается образованием углеродных наночастиц. При этом наиболее ярким примером углеводорода, способного детонировать без окислителя, т.е. с формированием конденсированного углерода, является ацетилен. Действительно, ацетилен представляет собой уникальное экзотермичное углеводородное соединение. Как отмечалось выше, при пиролизе ацетилена образуется графитизированная сажа и молекулярный водород и выделяется 227 кДж/моль энергии (5), что существенно превышает тепловыделение при распаде C_3O_2 (4) и близко к тепловыделению при окислении водорода (242 кДж/моль).

Вследствие существенного тепловыделения саморазложение ацетилена может происходить как в режиме дефлаграции со скоростями от 10 до 50 см/с, так и в режиме детонации со скоростями до 2000 м/с [67]. Детонация ацетилена наблюдалась и изучалась в большом количестве работ (см., например, [68–72]). Параметры Чепмена–Жуге — скорость и температура за детонационной волной в ацетилене хорошо известны [67]. Из предшествующих исследований было известно также, что детонационная волна формируется только при достаточно высоких давлениях (как правило, упо-

минаются значения более 10 бар [67]). Однако детальный анализ вклада энергии конденсации в формирование детонационной волны в ацетилене до авторских работ не проводился. Поэтому, используя данные о теплоте конденсации углеродных наночастиц и образовании детонационной волны, изученной в диоксиде углерода, В.Е. Фортвов предложил провести аналогичное исследование формирования детонационной волны конденсации в ацетилене.

На рис. 20 представлены регистрограммы излучения, записанные ICCD-камерой в ацетилене при различных начальных давлениях [73]. (На рис. 20а для сравнения показана регистрограмма, записанная в сходном режиме в C_3O_2 .) Полученные данные показали, что в экспериментах, проведенных в условиях, сходных с изученными в смесях с диоксидом углерода, несмотря на большее тепловыделение, детонационная волна в ацетиленосодержащих смесях не формируется. Хорошо видно, что в ацетилене при начальном давлении 6 атм и температуре 1582 К (рис. 20б) 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 за инициирующей ударной волной (рис. 20в) 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 7.5 атм (рис. 20а).

Для проверки соответствия наблюдаемых режимов течения параметрам детонационных волн в исследуемых смесях были проведены оценки на основании одномерной теории детонации Зельдовича–Неймана–Дёринга [63, 66], аналогично тому, как это было сделано выше для детонационных волн конденсации в диоксиде углерода. На рис. 21 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 б и лучи 2–6 представляют экспериментально измеренные максимумы давления в пике и скорость

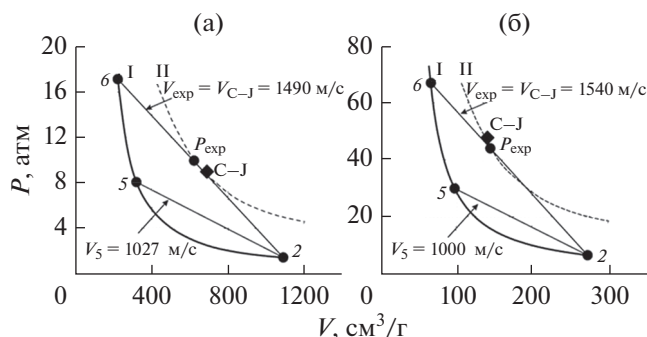


Рис. 21. Адиабаты Гюгоньо и наблюдаемые режимы детонации [73]: I – адиабаты для начальных смесей, II – кривые для смесей после конденсации; (а) – 20% $C_3O_2 + Ar$, $T_{C-J} = 2460$ К; (б) – 20% $C_2H_2 + Ar$, 2517; 2 – начальные состояния смесей перед ударной волной, 5 – замороженные параметры за ударной волной, 6 – пиковые значения давления за ускоренной волной, P_{exp} – установившиеся давления за детонационной волной; точки C–J – параметры Чепмена–Жуге.

фронта волны после ее ускорения. Точки P_{exp} показывают установившиеся величины давления, составляющие 9.7 атм в C_3O_2 и 45 атм в C_2H_2 , а точки C–J-параметры детонации Чепмена–Жуге, вычисленные в одномерном приближении [66]. Хорошо видно, что в обеих смесях измеренные скорости детонации в пределах точности измерений совпадают с расчетными скоростями Чепмена–Жуге, расчетные давления, составляющие 8.9 атм в C_3O_2 и 48 атм в C_2H_2 , отличаются от измеренных значений менее чем на 10%. Полученные результаты свидетельствуют, что предельные давления возникновения детонации в ацетилене оказываются существенно выше, чем в C_3O_2 , несмотря на больший тепловой эффект реакции (1), чем реакции (2). При этом наиболее вероятной причиной отличия процессов формирования детонационной волны в C_2H_2 и C_3O_2 является разница в скоростях тепловыделения, определяемых особенностями кинетики конденсации углерода при пиролизе этих двух веществ.

Действительно, в работе [73] показано, что если при диссоциации C_3O_2 атомы и кластеры углерода являются уже первичными продуктами распада [37], 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 [74]. 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. 20б). Увеличение давления до 30 атм и, соответственно, концентрации реагирующих частиц приводит к сужению зоны полимеризации и увеличению скорости ее прогрева со стороны зоны тепловыделения. Последующий рост температуры вызывает резкое уменьшение времени индукции, 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.

Таким образом, из проведенного анализа был сделан вывод [73], 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.

5.4. Общие закономерности детонационных волн конденсации. В последующей работе [75], опираясь на представленные результаты, был проведен анализ общих закономерностей формирования конденсированных частиц при пиролизе различных углеводородных соединений за ударными волнами, который позволил сформулировать достаточно простую и прозрачную физическую модель, описывающую кинетику химической конденсации. В основу данной модели были положены два принципиальных предположения. Во-первых, полагалось, что объемная фракция конденсированной фазы остается неизменной, начиная с температур, соответствующих полному высвобождению углерода из исходных углеродсодержащих молекул (1600–2000 К), и вплоть до температур испарения (сублимации) конденсированного углерода (которые составляют в зависимости от размера наночастиц 3000–3500 К). Вторым принципиальным предположением являлось то, что рост (увеличение размеров) частиц в процессах пиролиза за ударными волнами полностью определяется механизмами поверхностного роста, т.е. процессами рекомбинации малых газовых радикалов (атомов C, малых кластеров C_2-C_n и т.п., а также углеводородных радикалов C_nH_m , где $n \leq 6$) на поверхности растущих частиц. При этих предположениях, а также считая, что частицы растут по механизму поверхностной конденсации, скорость увеличения числа атомов в частице в кинетическом режиме определяется соотношением [76]

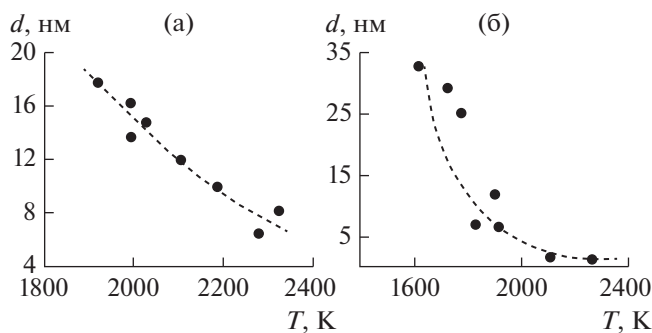


Рис. 22. Температурные зависимости размера частиц в C_2H_2 [77] (а) и C_3O_2 [78] (б): пунктир – расчеты [75] по (7): (а) – с энергией активации $E = 101$ кДж/моль из [79], (б) – $E = 211$ кДж/моль из [44].

$$\frac{dn}{dt} = N_R \sigma_p v_R = N_R n^{2/3} r_W^2 \sqrt{\frac{8\pi k T}{m_R}}$$

Здесь m_R – масса атомов или активных радикалов, участвующих в формировании частиц; r_W – радиус Вигнера–Зейтца. При этом, зная время роста частиц τ и пренебрегая убылью атомов за это время, можно приближенно определить конечное число атомов в частице или ее размер:

$$n_{fin} = \left(\frac{8\pi k T}{m_R} \right)^{3/2} \frac{N_R^3}{27} \tau^3$$

Считая далее, что время роста частиц может быть оценено из данных о константах скорости их роста, и учитывая, что для сферических частиц $d \sim n_{fin}^{1/3}$, можно найти температурную зависимость размера частиц

$$d(T) \sim \sqrt{T} \exp(E/kT), \quad (7)$$

где E – эффективная энергия активации процесса роста частиц, определяемая по экспериментальным данным.

На рис. 22 представлено сравнение экспериментальных данных о температурных зависимостях конечных размеров углеродных наночастиц в ацетилене и недоокиси углерода с расчетами по данной модели. Хорошо видно согласие расчетных и экспериментальных данных.

Таким образом, развитая модель позволила объяснить все наблюдаемые закономерности конденсации углеродных наночастиц при пиролизе различных углеродных молекул за ударными волнами, включая уменьшение конечных размеров частиц с повышением температуры и соответствующее уменьшение времени формирования частиц.

При этом важно отметить, что, несмотря на принципиальное отличие кинетики химической конденсации от традиционных кинетических механизмов воспламенения и детонации, т.е. отсут-

ствии разветвленных цепных реакций, термодинамика и газодинамика детонационной волны конденсации полностью подчиняется тем же самым законам и достаточно хорошо описывается в рамках одномерной теории Зельдовича–Неймана–Дёринга, а параметры установившейся детонационной волны неплохо совпадают с параметрами Чепмена–Жуге.

6. О ПРАКТИЧЕСКОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ КОНДЕНСАЦИИ

Важной особенностью детонационной волны конденсации, вызвавшей чрезвычайное внимание В.Е. Фортова, является то, что, в отличие от классического горения и детонации углеводородных топлив, основанных на реакциях окисления, этот процесс является полностью бескислородным и его продукты не содержат окислов углерода. Владимир Евгеньевич был убежден, что эти свойства детонационной волны конденсации открывают интересные перспективы практического использования данного процесса. Хорошо известно, что во всем мире очень активно ведутся разработки более экологически безвредных путей получения энергии, характеризующихся снижением выброса CO_2 . В этом плане разработка новых энергетических циклов, использующих энергию конденсации углерода, т.е. исключаящих процесс его окисления и образования углекислого газа, как был уверен В.Е. Фортов, представляет особый интерес. Значительное тепловыделение, характеризующее детонационную волну конденсации и отсутствие выбросов углекислого газа, создают очень благоприятные условия для организации принципиально нового экологически чистого и эффективного энергетического цикла. В качестве первого шага Фортов предложил использовать детонационную волну конденсации в ацетилене для разработки принципиально нового энергетического цикла, исключаящего образование окислов углерода. В.Е. Фортов был убежден, что способность ацетилена к бескислородному разложению с формированием детонационной волны и выделением при этом 227 кДж/моль может обеспечить высокий КПД экологически чистых энергетических установок, работающих с использованием энергии детонационной волны конденсации.

На основании этой идеи в работе [80] был предложен один из возможных типов стационарной установки, использующей процесс детонационного саморазложения ацетилена для получения тепловой и механической энергии без использования кислорода и, кроме того, способность вырабатывать водород и нанодисперсный технический углерод. Подобная энергетическая установка может быть особенно востребована в анаэробных условиях – под водой или в космосе. А добавление вто-

рого цикла со сжиганием образующегося водорода позволяет в наземных условиях экологически чисто получать большой выход энергии.

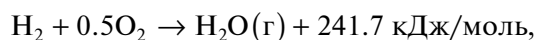
В недавней работе [81] по предложению В.Е. Фортова были проведены первые попытки использования энергии конденсации при саморазложении ацетилена для работы двигателя внутреннего сгорания (ДВС) и проточного реактора. Проведенные эксперименты продемонстрировали принципиальную возможность работы ДВС на неразбавленном ацетилене, однако при этом основной проблемой явилось образование сажи, отложения которой в поршневой группе двигателя приводили к его быстрой остановке. Далее было показано, что недостатки поршневой системы могут быть устранены при переходе на проточный реактор с непрерывной подачей топлива (ацетилена) и выводом продуктов реакции (потока водорода и сажи) из реактора. Прототип такого устройства был создан и испытан. Результаты экспериментов в проточном реакторе с внешним подогревом до 1273 К показали, что степень разложения ацетилена при расходе 100 см³/м увеличивается с ростом давления и достигает 68% при 2 атм. Таким образом, оба испытанных устройства обосновали перспективность разработки и создания новых типов экологически чистых энергетических установок, которые в непрерывном режиме могли бы осуществлять работу, используя ацетилен как основной вид топлива.

В качестве следующего, более принципиального шага в этом направлении В.Е. Фортов предложил разработку экологически чистого энергетического цикла на природном топливе. Действительно, ацетилен не является природным топливом и для его получения необходимо затратить существенное количество энергии. Скажем для бескислородной конверсии основного природного топлива – метана в ацетилен и водород:



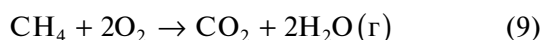
необходимо примерно 376 кДж/моль.

Поскольку в процессе (8) образуется 3 моля водорода, который тоже является прекрасным экологически чистым топливом, можно учесть теплоту его сгорания:



т.е. $241.7 \times 3 \approx 725$ кДж/моль и в итоге можно получить $227 + 725 - 376 = 576$ кДж/моль энергии с двух молей метана, полностью исключив образование углекислого газа.

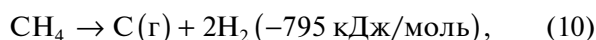
Для сравнения напомним, что при прямом сжигании метана



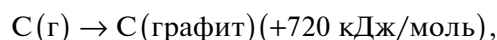
выделяется 802 кДж/моль, т.е. при сжигании двух молей метана выделится 1604 кДж/моль. Таким

образом, “энергетическая цена” получаемой при таком цикле (метан → ацетилен + водород → → сажа + вода) экологически чистой энергии будет более чем в 3 раза выше, чем цена энергии, получаемой при горении метана.

С другой стороны, если целью рассматриваемого энергетического цикла является не разработка анаэробной энергетической установки, работающей на ацетилене (как это предложено в [80]), то отпадает необходимость в весьма энергозатратном процессе прямого получения ацетилена из метана (8). Естественно, что для наиболее эффективного использования энергии конденсации углерода самым разумным являлась бы разработка цикла, состоящего из прямого пиролиза метана с образованием водорода и углеродного пара:



с последующей конденсацией углерода в графитизированную сажу:



и после отделения сажи – сгорания водорода $2 \times 241.7 \approx 483$ кДж/моль, что в сумме, как нетрудно видеть, дает 408 кДж/моль экологически чистой энергии, т.е. всего вдвое меньше, чем процесс прямого сжигания метана (9).

Разумеется, техническая реализация такого энергетического цикла представляет серьезную инженерную проблему, поэтому В.Е. Фортовым совместно с автором данного обзора был предложен вариант простейшей принципиальной схемы установки для получения энергии из метана без образования углекислого газа. Для того чтобы провести пиролиз метана до атомарного углерода и водорода, нужна температура не менее 2500 К. Примерно такая температура достигается при горении водорода в воздухе. Поэтому наиболее естественно использовать круговой цикл с сжиганием образовавшегося водорода для пиролиза метана. На рис. 23 приведена принципиальная схема такой энергетической установки.

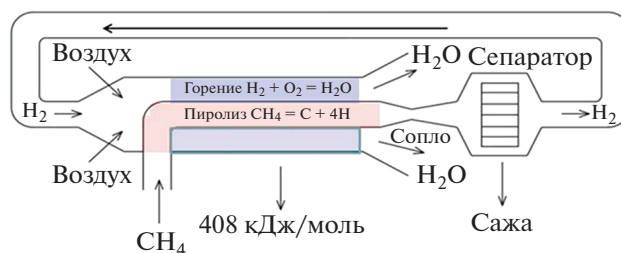


Рис. 23. Принципиальная схема экологически чистого энергетического цикла с получением энергии из метана без выброса углекислого газа.

В пиролизической камере поток входящего метана нагревается внешним водородо-воздушным пламенем. Затем продукты пиролиза проходят через сверхзвуковое сопло, где охлаждаются с образованием сажи и молекулярного водорода. Сажа отделяется в сепараторе, а водород поступает во внешнюю камеру сгорания, где смешивается с воздухом и поджигается. В результате без учета потерь и неполноты пиролиза из 1 г-моль метана получается 408 кДж тепловой энергии и 14 г сажи.

Конечно, на практике осуществить такой процесс с высоким КПД довольно трудно. По-видимому, наибольшие проблемы могут возникнуть с организацией 100% сильно эндотермичного процесса пиролиза метана (CH_4) с полной диссоциацией всех радикалов CH_x до чистого углеродного пара. Температура горения водородо-воздушной смеси составляет около 2500 К, что только теоретически достаточно для полного пиролиза метана. По самым приближенным оценкам, даже после пребывания метана в течение нескольких секунд при температуре 2500 К в смеси может оставаться до 10% радикалов CH_x . Более того, технически малореально равномерно нагреть поток метана во внутренней камере до той же температуры, что достигается во внешней камере сгорания водорода. Поэтому для окончательной проработки реальной конструкции установки нужны более точные инженерные расчеты кинетических, термодинамических, теплообменных и газодинамических процессов в данном устройстве.

Экономическая целесообразность такого цикла будет определяться, с одной стороны, снижением получаемой энергии с одного моля метана с учетом реального КПД по сравнению с обычным сгоранием метана, а с другой стороны, ценой вырабатываемого углеродного наноматериала и отсутствием штрафов за выбросы углекислого газа в атмосферу.

Инженерные разработки основ такой энергетической установки, начатые под руководством В.Е. Фортова в ОИВТ РАН в 2020 г., активно продолжаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детонация – чрезвычайно сложное физико-химическое явление, основанное на сочетании кинетических, термодинамических и газодинамических процессов. Многие аспекты детонации продолжают привлекать пристальное внимание как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В.Е. Фортов в течение всей своей научной деятельности хорошо понимал необходимость таких исследований и сформулировал целый ряд интересных идей, послуживших основой для поиска новых механизмов инициирования детонации. Одним из важнейших результатов этих исследований, выполненных под непосредствен-

ным руководством В.Е. Фортова, явилось открытие и всестороннее изучение нового физического явления – детонационной волны конденсации. Важной перспективой для практического использования этого явления, по мнению академика Фортова, может быть разработка нового экологически чистого энергетического цикла, использующего энергию конденсации углерода и, таким образом, исключающего образование окислов углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дианов Е.М., Фортов В.Е., Буфетов И.А., Ефремов В.П., Фролов А.А., Шелев М.Я., Лозовой В.И. Детонационно-подобный режим разрушения волоконных световодов под действием интенсивного лазерного излучения // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 86. № 2. С. 84.
2. Фортов В.Е. О детонационном режиме распространения нормальной фазы в сверхпроводящих материалах // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 5. С. 1162.
3. Зельдович Я.Б., Генич А.П., Манелис Г.Б. Особенности поступательной релаксации во фронте ударной волны в газовых смесях // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 2. С. 349.
4. Берд Г. Молекулярная газовая динамика. М.: Мир, 1981. 319 с.
5. Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.Б., Черешнев С.Л. Распределение молекулярных скоростей во фронте ударной волны в газовых смесях // Изв. АН СССР. МЖГ. 1990. № 2. С. 144.
6. Kulikov S.V. Possibility of Acceleration of the Threshold Processes for Multi-component Gas in the Front of a Shock Wave // Shock Waves. 1997. V. 7. № 1. P. 25.
7. Куликов С.В., Берзигяров П.К. Статистическое моделирование поступательной неравновесности газовой смеси во фронте ударной волны на многопроцессорных компьютерах // Вычисл. методы и програм. 2002. Т. 3. № 2. С. 51.
8. Дракон А.В., Еремин А.В., Куликов С.В., Фортов В.Е. О природе неравновесных явлений во фронте ударной волны // ДАН. 2010. Т. 432. № 3. С. 326.
9. Емельянов А.В., Ерёмин А.В., Куликов С.В. О природе неравновесного излучения молекул йода во фронте ударной волны // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 5. С. 24.
10. Mott-Smith H.M. The Solution of the Boltzmann Equation for a Shock Wave // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 885.
11. Струминский В.В., Великодный В.Ю. Структура ударных волн // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 1. С. 28.
12. Башильков А.М., Великодный В.Ю. Структура ударных волн в газовой смеси // ЖТФ. 1991. Т. 61. № 8. С. 33.
13. Великодный В.Ю., Емельянов А.В., Еремин А.В. Неадиабатическое возбуждение молекул йода в зоне поступательной неравновесности ударной волны // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 10. С. 23.
14. Диваков О.Г., Еремин А.В., Зиборов В.С., Фортов В.Е. Неравновесное воспламенение кислородо-водородных смесей во фронте слабой ударной волны // Доклады РАН. 2000. Т. 373. № 4. С. 487.

15. *Starostin A.N., Mironov A.B., Aleksandrov N.L., Fisch N.J., Kulsrud R.M.* Quantum Corrections to the Distribution Function of Particles over Momentum in Dense Media // *Physica. A.* 2002. V. 305. P. 287.
16. *Старостин А.Н.* Квантовые поправки к функции распределения частиц и скорости реакций в плотных средах // *Физика плазмы.* 2005. Т. 31. № 2. С. 146.
17. *Елецкий А.В., Старостин А.Н., Таран М.Д.* Квантовые поправки к равновесным константам скорости неупругих процессов // *УФН.* 2005. Т. 175. № 3. С. 299.
18. *Drakon A.V., Emelianov A.V., Eremin A.V., Gurentsov E.V., Petrushevich Yu.V., Starostin A.N., Taran M.D., Fortov V.E.* Quantum Phenomena in Ignition and Detonation at Elevated Density // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 109. P. 183201-1.
19. *Дракон А.В., Емельянов А.В., Еремин А.В., Петрушевич Ю.В., Старостин А.Н., Таран М.Д., Фортвов В.Е.* Влияние квантовых эффектов на инициирование воспламенения и детонации // *ЖЭТФ.* 2014. Т. 145. № 5. С. 943.
20. *Pang G.A., Davidson D.F., Hanson R.K.* Experimental Study and Modeling of Shock Tube Ignition Delay Times for Hydrogen–Oxygen–Argon Mixtures at Low Temperatures // *Proc. Combust. Inst.* 2009. V. 32. P. 181.
21. <http://www.me.berkeley.edu/grimech/version30/text30.html>
22. *Hong Z., Davidson D.F., Hanson R.K.* An Improved H_2/O_2 Mechanism Based on Recent Shock Tube/Laser Absorption Measurements // *Combust. Flame.* 2011. V. 158. P. 633.
23. *Troe J.* Fast Reactions in Energetic Systems / Eds. Cappellos R., Walker D. *Rheidel Publ. Comp.*, 1981. P. 125.
24. *Еремин А.В., Заслонко И.С., Шумова В.В.* Трансформация заселенностей высоковозбужденных состояний малых многоатомных молекул в высокотемпературных реакциях диссоциации-рекомбинации // *Кинетика и катализ.* 1996. Т. 37. № 4. С. 485.
25. *Никитин Е.Е.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 455 с.
26. *Bernshtein V., Oref I.* Effect of Supercollisions on Chemical Reactions in the Gas Phase // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 49.
27. *Clary D.C., Gilbert R.G., Bernshtein V., Oref I.* Mechanisms for Supercollisions // *Faraday Discussions.* 1995. V. 102. P. 423.
28. *Lenzer Th., Luther K., Troe J., Gilbert R.G., Lim K.F.* Trajectory Simulations of Collisional Energy Transfer in Highly Excited Benzene and Hexafluorobenzene // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 606.
29. *Troe J.* Adiabatic and Non-Adiabatic Dynamics in Unimolecular Reactions. In: *Mode Selective Chemistry* / Eds. Jortner J., Levine R.D., Pullman B. Dordrecht: Kluver, 1991. P. 241.
30. *Bernshtein V., Oref I., Lendvay G.* Energy Transfer Rate Coefficients from Trajectory Calculations and Contributions of Supercollisions to Reactive Rate Coefficients // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 23. P. 9738.
31. *Mullin A.S., Michaels C.A., Flynn G.W.* Molecular Supercollisions: Evidence for Large Energy Transfer in the Collisional Relaxation of Highly Vibrationally Excited Pyrazine by CO_2 // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102. № 15. P. 6032.
32. *Miller J.A., Pilling M.J., Troe J.* Unravelling Combustion Mechanisms Through a Quantitative Understanding of Elementary Reactions // *Proc. Combust. Inst.* 2005. V. 30. P. 43.
33. *Куликов С.В., Смирнов А.Л., Терновая О.Н.* Влияние поступательной неравновесности смеси O_2 и инертных газов на одноступенчатую диссоциацию во фронте ударной волны // *Хим. физика.* 2000. Т. 19. № 12. С. 53.
34. *Hanson R.K., Davidson D.F.* Recent Advances in Laser Absorption and Shock Tube Methods for Studies of Combustion Chemistry // *Progr. Energy Combust. Sci.* 2014. V. 44. P. 103.
35. *Дракон А.В., Емельянов А.В., Еремин А.В.* Неравновесные процессы во фронте ударной волны в инертных газах, содержащих малую примесь $Fe(CO)_5$ // *ЖТФ.* 2008. Т. 78. № 8. С. 64.
36. *Генич А.П., Куликов С.В., Манелис Г.Б., Черешнев С.А.* Поступательная релаксация в ударных волнах в газах. Препринт. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1991. 68 с.
37. *Вагнер Х.Г., Денне Й., Емельянов А.В., Еремин А.В., Заслонко И.С., Шумова В.В.* Сверхравновесное возбуждение радикалов C_2 при термическом распаде C_3O_2 // *ДАН. Химия.* 2001. Т. 379. № 1. С. 63.
38. *Еремин А.В., Зиборов В.С.* Сверхравновесное УФ и видимое излучение во фронте слабой ударной волны в инертном газе с малой добавкой $Mo(CO)_6$. В сб.: Тез. XX Междун. конф. "Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество". Эльбрус, Россия. 1–6 март. 2005. С. 97.
39. *Дракон А.В.* Неравновесное излучение и ионизация в газо-кластерных средах за ударными волнами. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ОИВТ РАН, 2008. 106 с.
40. *Olschewski H.A., Troe J., Wagner H.Gg.* Studies of Unimolecular Reactions of Triatomic Molecules // *Symp. (Int.) Combust.* 1967. V. 11. P. 155.
41. *Woiki D., Roth P.* A Shock Tube Study of the Reaction $S + H_2 \rightleftharpoons SH + H$ in Pyrolysis and Photolysis Systems // *Int. J. Chem. Kinetics.* 1995. V. 27. P. 547.
42. *Fair R.W., Thrush B.A.* Mechanism of S_2 Chemiluminescence in the Reaction of Hydrogen Atoms with Hydrogen Sulphide // *Trans. Faraday Soc.* 1969. V. 65. P. 1208.
43. *Friedrichs G., Wagner H.Gg.* Investigation of the Thermal Decay of Carbon Suboxide // *Z. Phys. Chem.* 1998. V. 203. № 1. P. 1.
44. *Doerge K.J., Tanke D., Wagner H.Gg.* Particle Formation in Carbon Suboxide Pyrolysis Behind Shock Waves // *Z. Phys. Chem.* 1999. V. 212. P. 219.
45. *Deppe J., Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.Gg., Zaslono I.* Carbon Particle Formation and Decay in Two-step Pyrolysis of Carbon Suboxide Behind Shock Waves // *Proc. Combust. Inst.* 2000. V. 28. P. 2515.
46. *Deppe J., Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.Gg., Zaslono I.* High-temperature Carbon Particle Formation and Decay in Carbon Suboxide Pyrolysis Behind Shock Waves // *Z. Phys. Chem.* 2000. V. 214. P. 129.
47. *Deppe J., Emelianov A., Eremin A., Wagner H.Gg.* Formation of Carbon Nanoparticle in Carbon Suboxide Pyrolysis behind Shock Waves // *Z. Phys. Chem.* 2002. V. 216. P. 641.

48. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Гидродинамика. 3-е изд., испр. Т. VI. М.: Наука, 1986.
49. Емельянов А.В., Ерёмин А.В., Фортвов В.Е. Волна химической конденсации, инициирующая бескислородное горение и детонацию // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 49.
50. Berthelot M., Le Chatelier H.L. Sur la vitesse de detonation da l'acetylene // Comptes Rendus. 1899. V. 129. P. 427.
51. Emelianov A.V., Eremin A.V., Jander H., Wagner H.Gg. To the Temperature Dependence of Carbon Particle Formation in Shock Wave Pyrolysis Processes // Z. Phys. Chem. 2003. V. 217. P. 893.
52. Emelianov A.V., Eremin A.V., Jander H., Makeich A.A., Roth P., Starke R., Wagner H.Gg. Time and Temperature Dependence of Carbon Particle Growth in Various Shock Wave Pyrolysis Processes // Proc. Combust. Inst. 2005. V. 30. P. 1433.
53. Вагнер Х.Г., Емельянов А.В., Еремин А.В., Яндер Х. Температурная зависимость скорости образования углеродных наночастиц при пиролизе за ударными волнами // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 9. С. 62.
54. Emelianov A.V., Eremin A.V., Makeich A.A. et al. Heat Release of Carbon Particle Formation from Hydrogen-free Precursors Behind Shock Waves // Proc. Combust. Inst. 2007. V. 31. P. 649.
55. Дракон А.В., Емельянов А.В., Еремин А.В., Макеич А.А., Шульц К. Экспериментальное определение тепловых эффектов при распаде углеродсодержащих молекул и формировании углеродных наночастиц за ударной волной // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2007. www.chemphys.edu.ru/pdf/2007-09-17-001
56. Гейдон А., Герл И. Ударная труба в химической физике высоких температур. М.: Мир, 1966.
57. Lee S.C., Tien C.L. Optical Constants of Soot in Hydrocarbon Flames // Proc. Combust. Inst. 1981. V. 18. P. 1159.
58. 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.
59. Emelianov A.V., Eremin A.V., Fortov V.E., Jander H., Makeich A.A., Wagner H.G. Detonation Wave Driven by Condensation of Supersaturated Carbon Vapor // Phys. Rev. E. Rapid Comb. 2009. V. 79. P. 035303-6.
60. Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортвов В.Е. Формирование детонационной волны при химической конденсации углеродных наночастиц // ИФЖ. 2010. Т. 83. № 6. С. 1.
61. Emelianov A.V., Eremin A.V., 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. P. 525.
62. Lee J.H.S. The Detonation Phenomenon. N.Y.: Cambridge Univ. Press, 2008.
63. Солоухин Р.И. Детонационные волны в газах // УФН. 1963. Т. LXXX. Вып. 4. С. 525.
64. Shepherd J.E. Detonation in Gases // Proc. Combust. Inst. 2009. V. 32. P. 83.
65. Власов П.А., Карасевич Ю.К., Смирнов В.Н. Кинетика термического разложения и окисления частиц сажи в ударных волнах // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 5. С. 668.
66. Зверев И.Н., Смирнов Н.Н. Газодинамика горения. М.: Изд-во МГУ, 1987. 307 с.
67. Иванов Б.А. Физика взрыва ацетилена. М.: Химия, 1969.
68. Penny E. The Velocity of Detonation of Compressed Acetylene // Disc. Faraday Soc. 1956. V. 22. P. 157.
69. Cummings G.A., Hall A.R., Straker R.A. Decomposition Flames of Acetylene and Metyl Acetylene // Int. Comb. Symp. 1962. № 8. P. 503.
70. Кнорре В.Г., Ляхов А.Г. Измерение температуры детонации ацетилена // ФГВ. 1978. № 2. С. 151.
71. Yoshizawa Y., Kawada H., Kurokawa M. A Shock Wave Study on the Process of Soot Formation from Acetylene Pyrolysis // Proc. Combust. Inst. 1979. V. 17. P. 1375.
72. Knorre V.G., Tanke D., Thienel Th., Wagner H.G. Soot Formation in the Pyrolysis of Benzene/Acetylene and Acetylene/Hydrogen Mixtures at High Carbon Concentrations // Proc. Combust. Inst. 1996. V. 26. P. 2303.
73. 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.
74. Frenklach M., Taki S., Durgaprasad M.V., Matuda R.A. Soot Formation in Shock-tube Pyrolysis of Acetylene, Allene and 1,3-Butadiene // Combust. Flame. 1983. V. 54. № 1. P. 81.
75. Еремин А.В. Новая модель формирования углеродных наночастиц в процессах пиролиза за ударными волнами // ТВТ. 2013. Т. 51. № 5. С. 747.
76. Смирнов Б.М. Процессы с участием кластеров и малых частиц в буферном газе // УФН. 2011. Т. 181. № 7. С. 713.
77. Гуренцов Е.В., Еремин А.В. Измерение размеров углеродных и железных наночастиц методом лазерно-индуцированной инкандесценции // ТВТ. 2011. Т. 47. № 5. С. 687.
78. Starke R., Kock B., Roth P., Eremin A., Gurentsov E., Shumova V. et al. Shock Wave Induced Carbon Particle Formation from CCl_4 and C_3O_2 Observed by Laser Extinction and by Laser Induced Incandescence (LII) // Combust. Flame. 2003. V. 135. № 12. P. 77.
79. Tanke D. Russbildung in der Kohlenwasserstoffpyrolyse hinter Stosswelle. Diss. Deutschland: Göiitingen Universität, 1994. 69 p.
80. Голуб В.В., Гуренцов Е.В., Емельянов А.В., Еремин А.В., Фортвов В.Е. Энергия детонационного пиролиза ацетилена // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 383.
81. Власкин М.С., Зайченко В.М., Белов П.В., Григоренко А.В., Курбатова А.И., Еремин А.В., Фортвов В.Е. Разложение ацетилена на водород и углерод: опыты с ДВС и эксперименты с проточным реактором // ТОХТ. 2021. Т. 55. № 2. С. 251.