

БИФУРКАЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

А. А. Васильев^{1,2}, В. А. Васильев¹, А. В. Троцюк¹

¹Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, Gasdet@hydro.nsc.ru

²Новосиби́рский государственный университет, 630090 Новосибирск

Проанализирована возможность существования двухразмерных (бифуркационных) структур детонации в смесях аммиак — кислород, аммиак — воздух, аммиак — закись азота в широком диапазоне изменения начальных данных. Установлено, что смеси аммиак — кислород характеризуются классической нерегулярной структурой. Бифуркационные свойства начинают проявляться при добавлении закиси азота или перекиси водорода. Это свидетельствует о том, что для систем с бифуркационными свойствами характерны концентрационные пределы по топливу, отвечающему за многомасштабность структуры. Критический диаметр дифракции детонационной волны в околостехиометрических смесях с бифуркационными свойствами зависит от большего размера ячейки; наличие мелкомасштабных ячеек и дополнительного количества «горячих точек» в местах столкновений поперечных волн не приводит к заметному улучшению инициирования. Это не согласуется с гипотезой «горячих точек», согласно которой чем больше «горячих точек», тем легче инициирование детонации.

Ключевые слова: многотопливные системы, бифуркационные структуры, детонация, ячейка, критический диаметр дифракции, энерговыделение.

ВВЕДЕНИЕ

Ячеистая структура многофронтной детонации с характерной ромбовидной формой и характерным размером элементарной ячейки (рис. 1, *a*) присуща любым газовым смесям в силу неустойчивости фронта детонационной волны (ДВ). Каждая смесь характеризуется средним размером ячейки, определяемым как отношение длины базовой линии в нормальной к направлению распространения волны плоскости, деленной на количество траекторий поперечных волн одного направления, пересекающих данную линию.

Многочисленные исследования последних лет позволили провести некоторую условную классификацию степени регулярности ячеек: 1) идеально регулярные, когда форма и размер всех ячеек практически одинаковы; 2) квазирегулярные, когда форма и размер ячеек несколько отличаются друг от друга (их можно рассматривать как промежуточные структуры при перестройке регулярных структур с одного масштаба на другой); 3) слаборегулярные с заметным разбросом размеров индивидуальных ячеек; 4) нерегулярные, когда практи-

чески невозможно выделить доминантную форму ячеек, а их размер определяется формальным средним значением. Регулярность ячеек связана с параметром E/RT : чем выше его значение, тем более нерегулярны ячейки и больше разброс индивидуальных ячеек (E — энергия активации лидирующей реакции индукционного периода, T — температура в зоне индукции одномерной ДВ, R — газовая постоянная).

Для регистрации структур с характерным размером ячейки менее 1 мм, типичной для высоких начальных давлений, обычно используется методика «двойной» регистрации ячейки, суть которой состоит в следующем. Фольга с сажевым слоем предварительно подвергается воздействию ДВ при низких околорегулярных давлениях с крупной ячейкой, чтобы сдуть копоть со слабой адгезией. А уже во втором эксперименте при высоком давлении удается зарегистрировать мелкую ячейку на предварительно «закрепленном» сажевом слое (следовой отпечаток типа изображенного на рис. 1, *b*). Без первичного «закрепления» копоти на фольге мелкомасштабную ячейку при высоком давлении зафиксировать очень сложно, поскольку «незакрепленный» сажевый слой практически полностью «сдирается» исследуемой ДВ. Не составляет труда идентифицировать ячейки, соответствующие низкому и высокому давлению.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-01-00347а), фонда Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-1886.2008.1.), проекта РАН № 13.4.

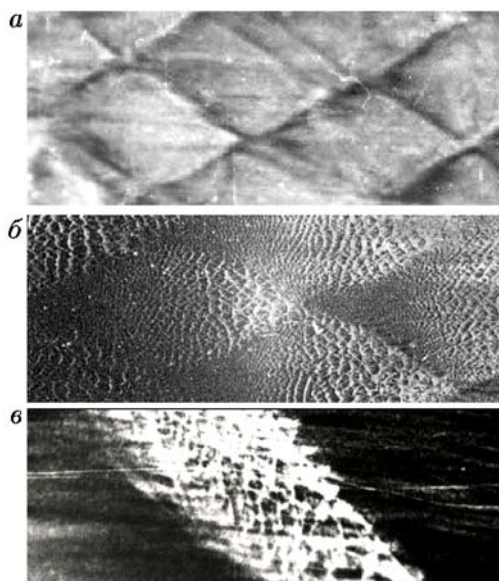


Рис. 1. Фотографии одно- и двухразмерной ячеистой структуры многофронтной ДВ, а также «тонкой» структуры в следе поперечной волны спиновой ДВ (распространение ДВ — слева направо)

В околопредельных режимах типа спинового, галолирующего в каналах нетрадиционного сечения (эллипс, треугольник и т. д.) в поведении ячеистой структуры проявляются некоторые новые специфические особенности, например «тонкая» структура в следе поперечной волны, диагональные структуры и квазिवращение поперечных волн в канале квадратного сечения (или в каналах нетрадиционной формы) и т. д. [1].

В работе [2] для смеси газообразный нитрометан — кислород ($\text{CH}_3\text{NO}_2\text{—O}_2$) была обнаружена нетрадиционная двухмасштабная ячеистая структура: на следовом отпечатке после проведения одного эксперимента одновременно хорошо видны ячейки двух характерных размеров — большого и маленького (подобно следовому отпечатку при «двойной» регистрации, рис. 1, б). Подобные двухмасштабные (бифуркационные) структуры детонации затем были обнаружены в смеси водород — оксиды азота ($\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$) [3]. По мнению авторов [2, 3], эффект двухмасштабности ячеек связан со специфическим воздействием оксидов азота, а именно с двумя реакциями, заметно различающимися по времени индукции: быстрой $\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$ и медленной

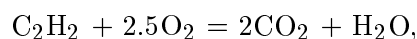
$\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$. Отметим, что до этого считалось, что в химически активных смесях из нескольких горючих компонентов (многотопливные системы) вырабатывается некоторый одноразмерный тип структуры ДВ, даже если система многопараметрична.

Однако в [4] в смесях водорода с добавками закиси азота N_2O , несмотря на присутствие в системе вышеуказанных азотных радикалов, двухразмерные ячеистые структуры обнаружены не были. Это заставляет усомниться в единственности механизма воздействия оксидов азота и искать альтернативные объяснения наблюдаемому эффекту.

В работе [5], в отличие от выводов [2, 3] о главенствующей роли оксидов азота в образовании бифуркационных структур, выдвинуто предположение, что подобные двухразмерные ячеистые структуры могут наблюдаться во многих системах (при определенных условиях), где один из топливных компонентов разлагается с экзотермическим эффектом (с выделением энергии). Такие вещества обеспечивают начальную стадию выделения энергии и развитие неустойчивости непосредственно на головном фронте ДВ, перед основной стадией немонотонного (двухступенчатого) энерговыделения. Гипотеза авторов [5] основана на общих законах развития неустойчивости динамических систем, где смеси, использованные в [2, 3], выступают как частный случай.

В рамках базовой гипотезы [5] о природе двухмасштабной структуры ячеистых отпечатков — необходимость наличия в двухтопливной системе одного компонента с положительным тепловым эффектом разложения, в противовес гипотезе [2, 3] об особой роли оксидов азота в природе двухмасштабной структуры, — выполнен анализ термодинамических данных различных веществ. В последующих экспериментально-теоретических исследованиях внимание было сосредоточено на относительно доступных веществах — закиси азота и перекиси водорода.

В экспериментальных исследованиях [5, 6] в качестве основного горючего был выбран ацетилен, а в качестве добавки с экзотермическим эффектом (при своем разложении) — закись азота (N_2O). Исследовались следующие смеси ацетилена с кислородом и закисью азота (стехиометрические по общему количеству кислорода):



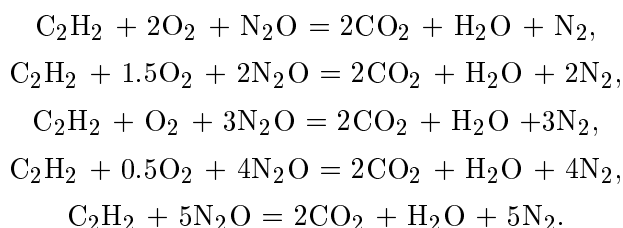


Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Съемка осуществлялась на неподвижную пленку фотоаппарата при открытом затворе через светофильтр СЗС-18 (его спектральная характеристика пропускания наиболее пригодна для светящихся продуктов детонации углеводородных смесей).

Кроме этого, для выяснения роли нитрогруппы была использована смесь с парами

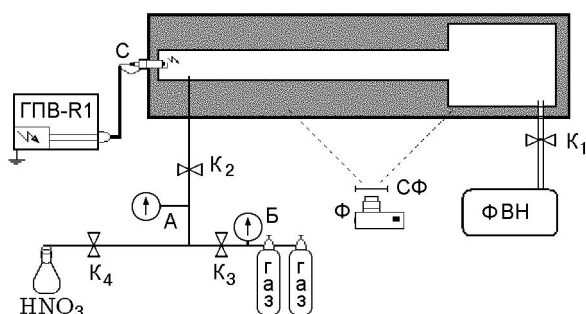


Рис. 2. Схема экспериментальной установки в виде плоского канала с расширением (для задач дифракции ДВ):

К — краны, А и Б — мановакуумметры, ФВН — форвакуумный насос, ГПВ — генератор подрыва (высоковольтный), Ф — фотоаппарат, СФ — светофильтр, С — автомобильная свеча

концентрированной азотной кислоты: $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$. Для проведения экспериментов с парами HNO_3 к исходной установке добавлялась колба с заранее налитой в нее кислотой. Форвакуумным насосом откачивался лишний газ из взрывной камеры, соединительных шлангов, а также откачивался воздух непосредственно из самой колбы. Затем при закрытых кранах K_1 и K_3 (см. рис. 2) открывалась колба с кислотой и под действием низкого давления начиналось испарение во взрывную камеру до давления насыщенных паров (45 Торр при комнатной температуре). Затем перекрывался кран K_4 и добавлялся ацетилен до требуемого соотношения.

Часть наиболее важных параметров детонации исследуемых смесей представлена в таблице: скорость детонации, температура, массовая скорость и давление продуктов, температура в зоне индукции, температура при отражении химпика ДВ. Для полноты представлены также данные по детонации чистого ацетилена, когда теплота конденсации углерода играет роль основного энерговыделения. В последних строчках — данные для обогащенной смеси в случае, когда углерод в продуктах рассматривается в газовой или конденсированной фазе (видно заметное различие).

Было установлено, что двухячейстые структуры возникают не во всех исследованных смесях, а лишь в смесях с достаточно большим содержанием закиси азота. В таких смесях фиксируются структуры, качественно подобные полученным в [2, 3] (рис. 3). Это может свидетельствовать о концентрационных

Смесь	D_0 , м/с	T_{det} , К	u_{det} , м/с	p_{det} , атм	T_2 , К	T_3 , К
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$	2934	4507	1313	46.1	2549	4898
$2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2$	2424	4214	1108	33.8	2210	4175
$\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$	2357	4148	1078	35.3	2157	4040
$2\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 + 1.5\text{O}_2$	2317	4104	1059	36.6	2129	3965
$3\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$	2289	4069	1045	37.7	2109	3910
$4\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$	2267	4040	1034	38.5	2093	3868
$5\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$	2250	4015	1025	39.2	2080	3835
C_2H_2 (конд.)	1977	3130	1041	20.4	1116	1803
$49\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (газ)	778	633	294	3.4	451	599
$49\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (конд.)	2003	3155	1054	21.0	1143	1856

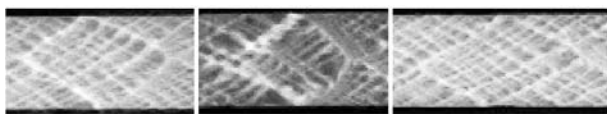


Рис. 3. Типичные снимки самосвечения бифуркационных структур в смесях ацетилен — кислород — закись азота

пределах существования двухячейстых структур, подобных классическим концентрационным, геометрическим и прочим пределам детонации для традиционных одномерных структур. Качество отпечатков различается в смесях с различным содержанием закиси азота.

Применительно к теме двухмасштабности ячейстых структур в ДВ следует отметить, что к настоящему времени в научной литературе описано несколько примеров подобных структур. Эффект «тонкой» структуры поперечной волны (ПВ) спиновой детонации [7, 8] заключается в том, что при низких начальных давлениях размер ПВ спиновой детонации становится достаточно большим и ее траектория начинает фиксироваться в виде раздвоенной линии: одна линия вычерчивается тройной точкой в области контакта ПВ с головным скачком, а вторая линия — второй тройной точкой в области контакта ПВ со шлейфом (пучность акустических колебаний в продуктах реакции). Между этими двойными линиями в следе такой протяженной ПВ (в некоторых смесях) фиксируется мелкая («тонкая») структура, на самом деле являющаяся классической структурой многофронтной ДВ, распространяющейся по сжатой и нагретой смеси в зоне индукции (рис. 1, в). Именно сжатие смеси перед ПВ ответственно за уменьшение ячейки и ее разномасштабность в следе ПВ (мелкая за ПВ и крупная (спиральная) за основным фронтом ДВ).

Разномасштабность ячейстой структуры присуща галопирующей детонации (процессу распространения ДВ в длинной трубе с сильными продольными пульсациями ниже пределов распространения спиновой детонации) и обусловлена сильно нестационарным характером распространения волны в пределах отдельной пульсации (подобно поведению ДВ в элементарной ячейке). Галопирующая детонация (галоп) — регулярно повторяющийся процесс. В пределах отдельной пульсации ДВ проходит несколько стадий: сильно пересжатая ДВ с

мелкомасштабной ячейкой ослабевает по мере распространения с возрастанием размера ячейки и уменьшением количества поперечных волн вплоть до единственной ПВ, присущей спиновой детонации; после развала спиновой конфигурации происходит распад волны на фронт горения и головную ударную волну (УВ), разделенные возрастающей зоной индукции (с полным исчезновением ПВ); в сжатом непрореагировавшем газе за УВ возникает переходящая в детонацию «вспышка» (взрыв во взрыве); эта вторичная ДВ догоняет головную УВ, порождая новую пересжатую ДВ с мелкой ячейкой, и далее процесс повторяется.

Поскольку двухразмерные ячейстые структуры являются новыми и обнаружены в весьма ограниченном количестве смесей с нитрокомпонентами, то основная задача данной работы — экспериментальное обнаружение подобных бифуркационных структур в новых смесях и исследование основных характеристик ДВ в подобных смесях с целью выяснения экзотичности или универсальности подобных структур. Природа таких структур, область существования, параметры ДВ и т. д. представляют чрезвычайно интересную задачу как для экспериментальных, так и для теоретических исследований. На сегодняшний день имеется лишь несколько отдельных публикаций по данной тематике. Кроме вышеуказанных [2–6], следует упомянуть работу [9] с собственным взглядом автора на двухмасштабные структуры детонации не только применительно к газовым системам, но и к жидким взрывчатым веществам. Заметим, что в дальнейших публикациях авторы [2, 3] не исключают, но и не настаивают на своей начальной гипотезе о главенствующей роли оксидов азота, перенеся основной акцент на гипотезу о необходимости двухстадийного энерговыделения в ДВ для существования двухмасштабных ячейстых структур. Каких-либо рекомендаций о выборе необходимых веществ, обеспечивающих эффект двухстадийного энерговыделения, сделано не было. Тем не менее, в развитие данного направления была предложена упрощенная двухстадийная модель энерговыделения и с ее помощью промоделированы качественные закономерности двухмасштабных структур [10–12].

Напомним, что размер ячейки a является базовым масштабом структуры многофронтной ДВ и отображает протяженность зоны

реакции, поэтому во многих приложениях может быть использован вместо кинетических данных; через него определяются минимальные размеры канала, в котором может распространяться детонационный процесс; критическая энергия инициирования детонации; скорость и размеры быстролетящего тела, необходимые для возбуждения детонационного режима сгорания смеси, и т. д. Наиболее полный обзор исследований и результатов о детонационной ячейке представлен в [13].

В данной работе проанализированы оба существующих взгляда на природу двухразмерной структуры детонационного фронта: 1) особая роль оксидов азота и существование двух реакций с сильно различающимися скоростями; 2) наличие в многотопливной системе веществ, разлагающихся с выделением тепла, что способствует развитию мелкомасштабной неустойчивости непосредственно на фронте детонационной волны.

НЕКОТОРЫЕ ИДЕИ

Поскольку устойчивость классической ДВ связана (теоретически) с энергией активации и тепловым эффектом смеси, то эти же параметры использовались и для систем с бифуркационными свойствами. Был выполнен анализ тепловых эффектов реакций разложения различных индивидуальных веществ. Ввиду неоднозначности гипотез о природе бифуркационных структур газовой детонации, для дальнейших исследований был выбран аммиак NH_3 (дополнительно к используемым перекиси водорода H_2O_2 и закиси азота N_2O ; озон O_3 экспериментально не использовался в силу сложности получения и работы с ним в лабораторных условиях). Приведем некоторые дополнительные аргументы в пользу этого выбора.

Во-первых, имеющаяся информация о параметрах детонации данной системы довольно бедна и противоречива. Потому первая цель этой статьи — представить новые данные о взрывоопасности аммиака в широком диапазоне его концентраций в смесях с кислородом, воздухом и закисью азота.

Во-вторых, для того чтобы отдать предпочтение какой-либо гипотезе, хотелось бы иметь вещество, которое не содержит углеродных атомов (иначе схема реакций резко усложняется), а включает наиболее простые атомы водорода и кислорода (перекись водорода, озон).

Атомы азота — базовые в гипотезе [2, 3], потому выбор пал на аммиак.

В-третьих, дополнительные сомнения по поводу ведущей роли оксидов азота дает анализ экспериментальных данных по структуре ячейк отпечатков в топливно-воздушных смесях: из-за азота воздуха в детальной схеме реакций присутствуют те две реакции, которые считаются базовыми в [2, 3], но двухмасштабных структур в воздушных смесях не наблюдалось (все структуры были отнесены к классическим нерегулярным структурам газовой детонации). Соображение о том, что в воздушных смесях азот является инертным до очень высоких температур и потому оксиды азота не появляются в ходе реакции, не согласуется с экспериментальными данными о реальном влиянии азота в условиях детонации [14].

В-четвертых, гипотеза [5] о ведущей роли компонентов с положительным энерговыделением при разложении в формировании бифуркационных структур не противоречит гипотезе [2, 3] относительно двухразмерных структур, потому что оксиды азота NO_2 — N_2O_4 удовлетворяют также и критерию [5]: они способны к разложению с положительным энерговыделением.

Ясно, что детальная схема химических реакций в смеси аммиака с кислородом содержит также те две реакции с оксидами азота, которые в [2, 3] рассматривают как основные в явлении двухразмерных структур, и потому, следуя логике авторов [2, 3], в этой системе должны наблюдаться бифуркационные структуры.

В то же самое время, согласно логике авторов [5], аммиак не имеет положительного энерговыделения при разложении и потому должна наблюдаться только классическая одномерная структура следовых отпечатков фронта детонации.

Кроме того, детальная схема химических реакций с участием закиси азота (чистой, т. е. в качестве монотоплива, или в смеси с кислородом) также содержит две вышеуказанные реакции с оксидами азота, т. е. в этой системе, следуя логике авторов [2, 3], бифуркационные структуры должны наблюдаться. С другой стороны, структура должна быть классической одномерной, поскольку, несмотря на положительное энерговыделение при разложении закиси азота, оно является единственным источником энергии в данной системе.

Наконец, если правы авторы [5], то при добавлении к смеси $\text{NH}_3\text{—O}_2$ специальных веществ с положительным энерговыделением при разложении, можно трансформировать одномерную структуру в двухмерную. Такими веществами могут быть, например, закись азота N_2O и перекись водорода H_2O_2 . При этом перекись водорода более предпочтительна, поскольку не содержит атомов азота.

И еще раз о закиси азота, как монотопливе или в смеси с кислородом. При ее использовании можно трансформировать классическую одномерную структуру к двухмерной при добавлении дополнительного топливного компонента, например водорода, который будет гарантировать двухстадийное энерговыделение системы: сначала за счет разложения N_2O , затем за счет сгорания H_2 . Еще раз подчеркнем, что вещества с положительным энерговыделением при разложении обеспечивают начало энерговыделения непосредственно на фронте ДВ, т. е. перед основной стадией энерговыделения смеси.

Аммиак — топливо, при использовании которого можно одновременно решать задачи двухмерных ячеистых структур, необычной роли азота, детонационной опасности. Экспериментальные и расчетные данные для этого топлива представлены в настоящей работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Большое число газодинамических, химических и физических параметров химически активных систем важно в задачах взрывоопасности: давление, температура, энерговыделение, геометрическая форма топливно-воздушного заряда, однородность смеси, наличие различных препятствий и т. д. Критическая энергия прямого инициирования многофронтной ДВ принимается традиционно как критериальный параметр детонационной опасности газобразных смесей. Корректные экспериментальные данные о критической энергии инициирования детонации и о детонационных концентрационных пределах известны для ряда широко используемых топлив: водород, ацетилен, этилен, пропан, метан и т. д. К сожалению, для многих других интересных топлив данных об инициировании и концентрационных пределах явно недостаточно, потому новые экспериментальные или расчетные оценки (корректные) параметров детонации безусловно полезны.

Одна из основных задач мультитопливных систем (включая системы с бифуркационными свойствами) — определение времени индукции (задержки воспламенения) и времени химической реакции в таких системах, т. е. совместная задача кинетики и газодинамики реагирующего потока. Эта задача существует не только в рамках модели детальной кинетики, но и в рамках модели обобщенной (осредненной) кинетики для систем с бифуркационными свойствами.

Например, в [14] было установлено, что для стехиометрических топливно-кислородных смесей водорода и некоторых типичных углеводородов (C_2H_2 , CH_4 , C_2H_4) при разбавлении их азотом размер ячейки, критическая энергия инициирования, критический диаметр для дифракции ДВ нарастают быстрее по сравнению с предсказаниями кинетических расчетов и при этом заметно различаются при количестве азота, соответствующем воздушному соотношению между азотом и кислородом. Для смесей с аргоном или гелием экспериментальные размеры ячейки $a(\text{Ar}, \text{He})$ находятся в согласии с расчетными значениями вплоть до весьма высоких концентраций инертного газа, заметно превышающих концентрацию азота в стехиометрических топливно-воздушных смесях. Это позволяет заключить, что экстраполяция кинетических данных, касающихся азота, от условий горения на условия детонации приводит к заметному расхождению.

Основные параметры взрывоопасности при самом широком изменении соотношения топливо/окислитель, начального давления и температуры были рассчитаны с помощью компьютерной программы «Безопасность» [15]. Вычисления проводились в рамках модели идеального газа при условии химического равновесия продуктов реакции (включая ионы и конденсированные компоненты). Вещества могли быть первоначально в газообразном или газокпельном (пар) состоянии.

Выполнены детальные расчеты параметров горения и детонации смесей аммиак — кислород при широком варьировании соотношения горючее/окислитель, начального давления и температуры. Аналогичные расчеты выполнены для смеси аммиак — кислород — закись азота, аммиак — кислород — перекись водорода и закись азота — кислород — водород с различными концентрациями добавляемого вещества.

Проведен детальный анализ схемы окисле-

ния NH_3 и кинетических данных для зоны индукции. В данной статье для смесей аммиак — кислород и аммиак — воздух период индукции определялся по формуле аррениусовского типа:

$$\tau = 5.38 \cdot 10^{-6} \exp(37700/RT)/[\text{O}_2],$$

для смесей аммиак — закись азота — по формуле

$$\tau = 2.82 \cdot 10^{-6} \exp(34300/RT)/[\text{O}_2].$$

Здесь τ выражается в микросекундах, R — в кал/(моль·К), T — в градусах Кельвина, $[\text{O}_2]$ — в моль/л [16].

Концентрационные пределы распространения пламени следующие: для смесей аммиак — кислород $C = 13.5 \div 79.0$ % (по объему), аммиак — воздух $C = 15 \div 28$ % [17], аммиак — закись азота $C = 2.2 \div 72.0$ % [18].

В данной работе представлена только часть обширной информации о параметрах детонации смесей с аммиаком: зависимости скорости детонации, температуры, давления, химического энерговыделения, размера ячейки, критической энергии инициирования от молярной концентрации горючего (рис. 4). Начальное давление 1.0 атм, температура — 298 К.

На рис. 4, *a, б* скорость детонации D_0 и температура T в продуктах ДВ представлены для смесей топливно-кислородных, топливно-воздушных и топливо — закись азота (ТКС, ТВС и ТЗАС) в зависимости от молярной концентрации аммиака. Для ТКС максимальная скорость детонации $D_0 \approx 2545$ м/с наблюдается в смеси с $C = 0.65$; для ТВС $D_0 \approx 1870$ м/с соответствует значению $C = 0.24$; для ТЗАС $D_0 \approx 2326$ м/с при $C = 0.55$. Для стехиометрических ТКС и ТВС скорости детонации $D_0 = 2453$ и 1851 м/с соответственно, для ТЗАС $D_0 = 2248$ м/с ($2\text{NH}_3 + 3\text{N}_2\text{O} = 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$). Максимальная температура продуктов реакции 3450 К для ТКС, 2670 К для ТВС и 3443 К для ТЗАС достигается при стехиометрическом соотношении.

Отношение давлений p_{det}/p_0 (рис. 4, *в*) равно 27.2 для ТКС, 17.1 для ТВС и 32 для ТЗАС (при стехиометрии). Тепловые эффекты Q (рис. 4, *г*) при стехиометрии равны 1197 (ТКС), 580 (ТВС) и 902 кал/г (ТЗАС). Горизонтальная пунктирная линия на рис. 4, *г* соответствует стандартному значению Q для тротилового заряда.

Зависимости размера ячейки a многофронтной детонации от C_{NH_3} имеют характерную U-образную форму (рис. 4, *д*). Минимальные значения $a \approx 22$ мм для ТКС, $a \approx 850$ мм для ТВС и $a \approx 4.5$ мм для ТЗАС также близки к аналогичным величинам для стехиометрических смесей.

Такую же U-образную форму имеют зависимости критической энергии инициирования детонации от C_{NH_3} . Минимальные расчетные энергии инициирования детонации для плоского (E_1), цилиндрического (E_2) и сферического (E_3) случаев равны 35 Дж/см², 440 Дж/см и $1.35 \cdot 10^5$ Дж для ТКС, 1434 Дж/см², $5.8 \cdot 10^5$ Дж/см и $9.8 \cdot 10^9$ Дж для ТВС и 8.6 Дж/см², 22.6 Дж/см и 1340 Дж для ТЗАС.

Данные о критической энергии инициирования детонации для аммиачных смесей авторам не известны. Только минимальная энергия зажигания $E_{flame} = 680$ мДж приведена в [17] для смеси аммиак — воздух (для сравнения, $E_{flame} \approx 0.3$ мДж для метановоздушной смеси). Эти экспериментальные значения для воспламенения не противоречат нашим оценкам для детонации (рис. 4, *е*). Экспериментальные данные о скорости детонации в смеси аммиак — закись азота демонстрируют хорошее совпадение с расчетными значениями [19].

Как видно из представленных рисунков, смеси аммиак — закись азота более опасны в сравнении со смесями аммиак — кислород или аммиак — воздух в довольно широком диапазоне концентраций. Кроме того, в смеси аммиак — закись азота роль последней изменяется от окислителя до монотоплива при уменьшении концентрации NH_3 до нуля. Видно, что нижний концентрационный предел для этой смеси отсутствует.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О БИФУРКАЦИОННЫХ СТРУКТУРАХ

В экспериментальных исследованиях размера ячейки в вышеупомянутых смесях было установлено, что в смеси аммиак — кислород регистрируется классическая нерегулярная структура отпечатков, которая не идентична двухмасштабной структуре. Другими словами, несмотря на участие оксидов азота с различающимися скоростями основополагающих реакций, двухразмерная структура не регистрируется! Можно сделать более мягкий вывод — не успевает сформироваться.

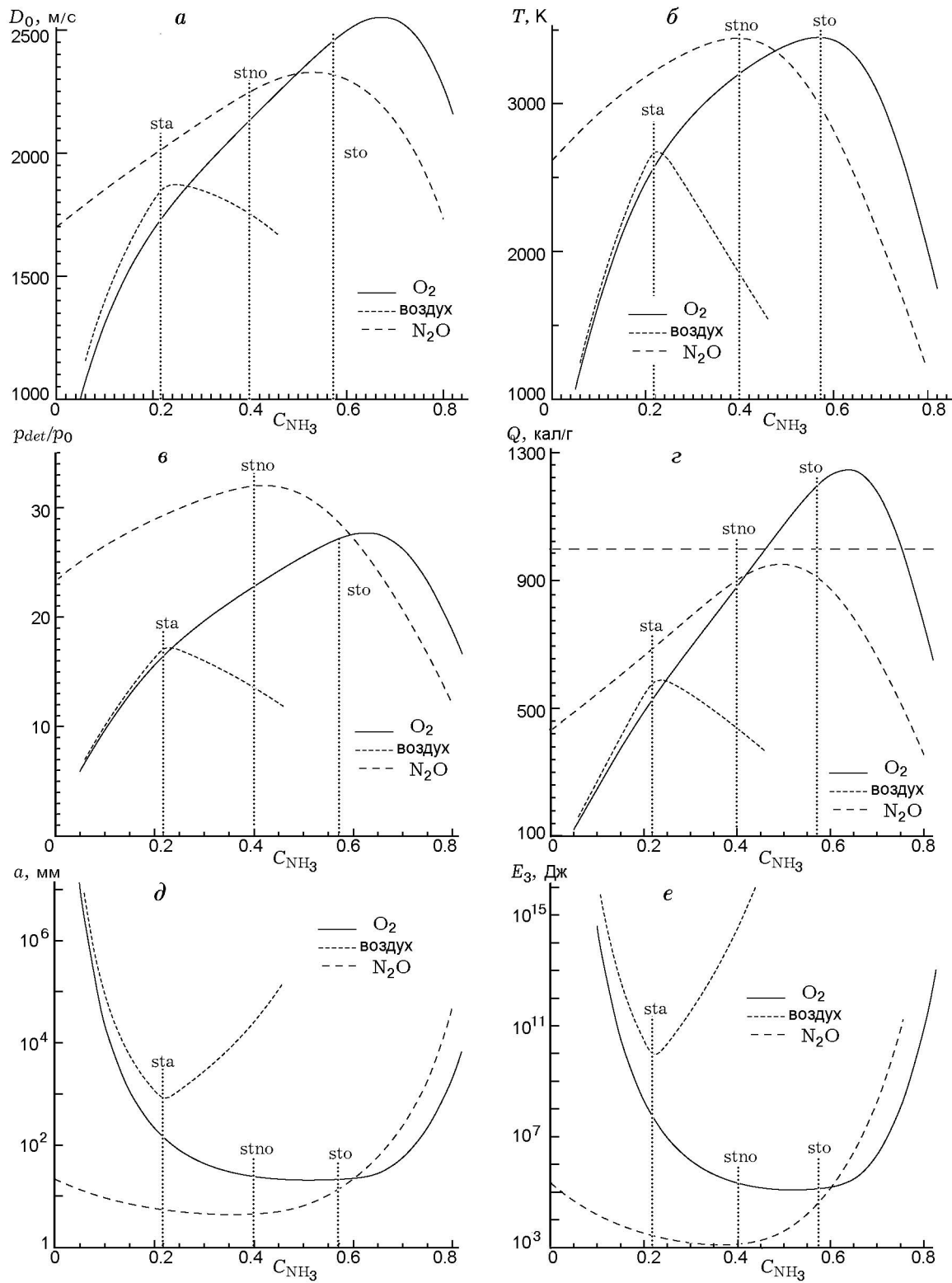


Рис. 4. Зависимости скорости детонации, температуры продуктов детонации, отношения давлений, энергосвободения, размера ячейки, критической энергии для сферического инициирования от молярной концентрации аммиака в его смесях с кислородом, воздухом и закисью азота: вертикальные пунктирные линии соответствуют стехиометрическому соотношению аммиака с кислородом (sto), воздухом (sta), закисью азота (stno)

При добавлении закиси азота к смеси амиака следовые отпечатки представляют также нерегулярные структуры, но (начиная с некоторой области концентраций N_2O) они становятся похожими на двухразмерные структуры типа представленных на рис. 3. При добавлении перекиси водорода ячеистая структура становится качественно подобной двухразмерной (бифуркационной).

Результаты экспериментов позволяют заключить, что гипотеза [5] более предпочтительна для объяснения двухразмерной структуры по сравнению с гипотезой [2, 3]. Можно отметить еще раз, что результаты [2, 3] полностью укладываются в нашу гипотезу [5]: компоненты, используемые в [2, 3], обладают положительным энерговыделением при своем разложении.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ДИФРАКЦИИ ДВ В СМЕСЯХ С БИФУРКАЦИОННОЙ СТРУКТУРОЙ

Традиционно в качестве определяющих параметров горючей смеси выбирают величины, пропорциональные характерному размеру ячейки и характерному периоду пульсаций многофронтной ДВ. Поскольку через размер ячейки можно определить много других важнейших параметров многофронтной детонации, то чрезвычайно важно установить, какой размер ячейки (малый, большой или оба одновременно) является определяющим для подобных мультитопливных систем с бифуркационными свойствами.

Для специфического класса двухтопливных смесей, в которых наблюдается двухмасштабная структура ячеистых отпечатков, выполнены предварительные экспериментальные исследования дифракции детонационной волны — перехода ДВ из трубки в объем при резком расширении сечения.

Было установлено, что критический диаметр дифракции ДВ для близких к стехиометрии смесей с бифуркационными свойствами определяется крупномасштабными ячейками. Это несколько неожиданный результат, не согласующийся с современным представлением, согласно которому условия инициирования улучшаются при наличии дополнительных «горячих точек». В системах с бифуркационными свойствами таких «горячих точек» больше за счет большего количества поперечных волн в бифуркационных структурах ДВ

и, на первый взгляд, влияние должно было проявиться. Отсутствие заметного влияния может быть обусловлено относительно небольшим размером отдельной «горячей точки» в мелкомасштабной структуре. Другими словами, играет роль не только количество «горячих точек», но и их относительный размер. Последнее предположение согласуется с выводом о необходимости учета пространственно-временного распределения вводимой энергии при выяснении вероятности возбуждения детонации.

Следующий результат — при удалении от стехиометрии начинает проявляться воздействие и мелкомасштабной структуры на дифракцию ДВ. Это не противоречит предыдущим заключениям, поскольку при удалении от стехиометрии, как правило, наблюдается укрупнение всех ячеистых структур, в том числе мелкомасштабной. Разумное объяснение слабого влияния мелкомасштабной структуры на инициирование ДВ можно дать с точки зрения роли пространственно-временного влияния «горячих точек». Соотношение критического «диаметра выхода» и размера ячейки увеличивается по мере увеличения концентрации N_2O — $l_{**}/a \neq \text{const}$.

Проблема требует дальнейших исследований и, возможно, пересмотра некоторых классических представлений.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРЫ ДВ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В данной работе проведено также численное моделирование ячеистой структуры в двумерной постановке на примере классической для численных исследований стехиометрической смеси водород — кислород с добавками аргона и перекиси водорода. Перекись водорода в данном случае выбрана как вещество с положительным энерговыделением при разложении, т. е. обеспечивающее двухстадийность процесса превращения в детонационной волне, и как вещество из простейших атомов.

Была разработана двухстадийная кинетическая модель химических реакций в водородно-кислородных смесях, содержащих в качестве добавок перекись водорода, пары воды, а также инертные газы. В основе модели лежит подход, заключающийся в разбиении процесса химического превращения в ДВ на

две стадии — индукционную и тепловыделения. Предложенная модель включает в себя одно дифференциальное уравнение для расчета времени индукции, дифференциальное уравнение для расчета средней молярной массы смеси после истечения периода индукции и алгебраические формулы для вычисления тепловыделения (как основного, так и дополнительного, связанного с разложением H_2O_2 в зоне индукции), внутренней энергии газа и всех термодинамических параметров смеси. Динамика сжимаемой химически реагирующей среды описывалась двумерными уравнениями Эйлера. Система определяющих уравнений замыкалась термическим уравнением состояния идеального газа. Детали модели и численного алгоритма для моделирования многофронтных (ячейстых) ДВ в газовых смесях изложены в [20].

Было выполнено двумерное численное моделирование многофронтной структуры ДВ в стехиометрической водородно-кислородной смеси, содержащей добавки газообразной перекиси водорода (H_2O_2) и аргона. Расчеты проведены при начальных давлениях смеси $p_0 = 0.2 \div 0.4$ атм, концентрациях H_2O_2 и аргона вплоть до 10 и 70 % соответственно и начальной температуре $T_0 = 298.15$ К.

Гиперболическая система уравнений решалась численно. Для этого была проведена следующая дискретизация в пространстве и времени. По оси y (нормальной к оси x распространения ДВ) использовалась равномерная неподвижная сетка с общим числом ячеек N_y и размером счетной ячейки $h_y = H/N_y$, где H — ширина двумерного канала, моделирующего плоский канал экспериментальной установки. По оси x применялась подвижная сетка с общим числом ячеек N_x . Из них N_{x1} ячеек образовывали равномерную сетку с размером ячейки h_x . Почти во всех расчетах $h_y = h_x$. Равномерная сетка перемещалась вместе с ведущим ударным фронтом ДВ таким образом, чтобы охватить области течения с большими градиентами параметров и/или ударными скачками и тем самым добиться детального разрешения структуры ДВ. Оставшиеся $N_{x2} = N_x - N_{x1}$ ячеек образовывали неравномерную сетку, которая занимала область от закрытого левого конца канала до начала равномерной сетки. Применение техники адаптивных подвижных сеток с локальным измельчением позволило поддерживать высокое разрешение там, где это необходимо, пользуясь при

этом существенно меньшим числом ячеек по сравнению с равномерным разбиением счетной области. Этот прием обеспечивает значительное уменьшение затрат машинного времени и снижение требований к объему памяти компьютера.

Численное решение системы на описанной выше двумерной сетке находилось с использованием конечно-объемных схем. В зоне с равномерной сеткой применялась MUSCL TVD интерполяция 4-го порядка точности, а в зоне с неравномерной сеткой — модифицированная схема 3-го порядка. По оси y потоки вычислялись с использованием интерполяции 4-го порядка точности. Интегрирование по времени осуществлялось со 2-м порядком точности путем использования современных аддитивных явно-неявных методов Рунге — Кутты. Шаг по времени определялся на каждом временном слое решения исходя из известного условия устойчивости.

Детали процедуры определения размера (ширины) детонационной ячейки в плоском канале при моделировании фронта двумерной ДВ, а также использованного численного метода можно найти в [20]. Для анализа полученных результатов применялась численная шпирен-визуализация полей течения.

На рис. 5 представлены расчетные структуры фронта ДВ: слева — идеально регулярная структура с практически симметричными и равными по интенсивности двумя поперечными волнами на ширине канала, справа — структура фронта ДВ в смеси с добавкой H_2O_2 . В последнем случае моделирование выявило одну существенную особенность: на фронте волны наряду с интенсивными и протяженными поперечными волнами существуют более мелкие и менее интенсивные возмущения, развивающиеся при соответствующих условиях во вторичную систему более слабых поперечных волн. Данные возмущения или поперечные волны нарушают симметрию течения во фронте ДВ, а также приводят к дополнительному искривлению формы ведущего ударного фронта. В чистых водородно-кислородно-аргоновых смесях существование такой вторичной системы более слабых поперечных волн не установлено ни экспериментальными, ни численными исследованиями.

На рис. 6 приведены примеры численных следовых отпечатков для этих же условий. Ясно видны многочисленные поперечные волны

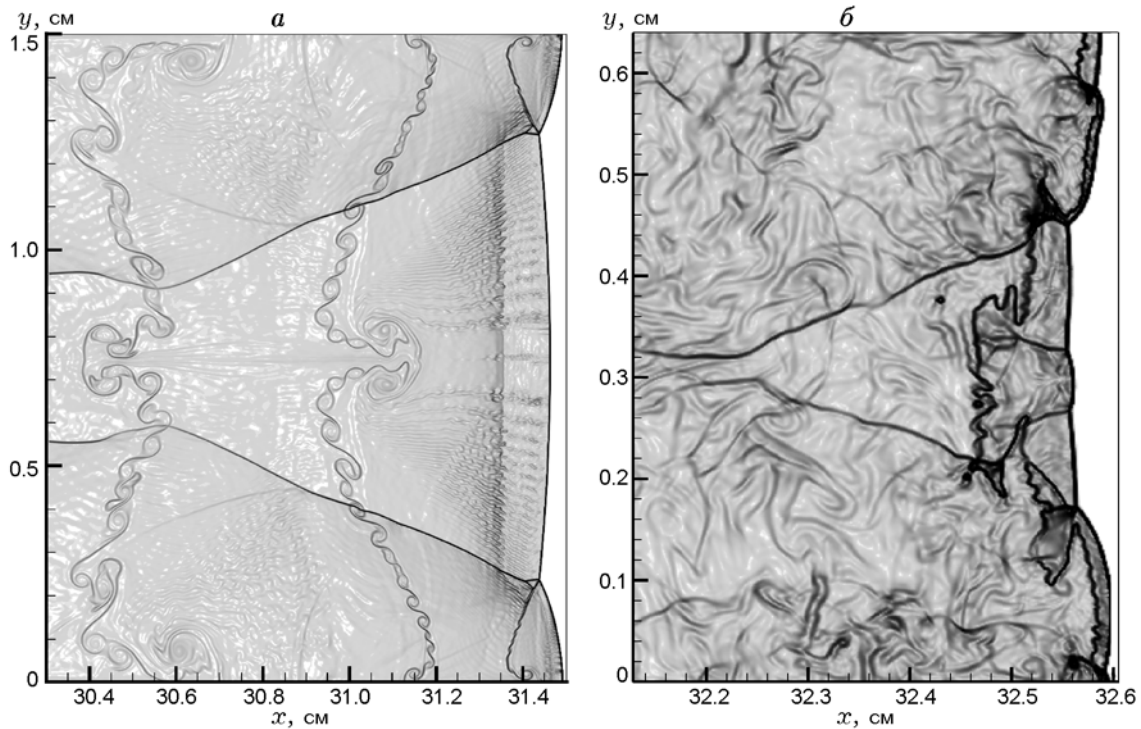


Рис. 5. Численные шлирен-снимки поля течения во фронте детонации (начальное давление $p_0 = 0.2$ атм):

a — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 7\text{Ar}$, канал шириной 15 мм, $N_x = 500$ и $N_y = 500$; *b* — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 7\text{Ar} + 1.1111\text{H}_2\text{O}_2$, канал шириной 6.4 мм, $N_x = 400$ и $N_y = 400$

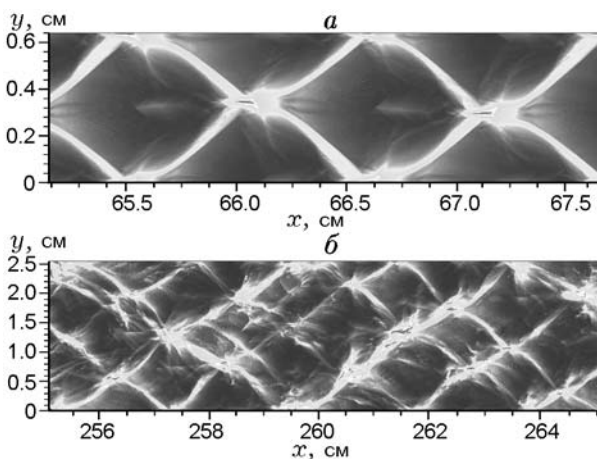


Рис. 6. Двумерные численные следовые отпечатки распространения ДВ:

a — $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, канал шириной 6.4 мм, $p_0 = 0.2$ атм, $N_x = 500$ и $N_y = 500$; *b* — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 7\text{Ar} + 1.1111\text{H}_2\text{O}_2$, канал шириной 25.5 мм, $p_0 = 0.066$ атм, $N_x = 400$ и $N_y = 400$

в смеси с добавкой перекиси водорода, образующие вторичную, более мелкую, ячеистую структуру (по сравнению со смесью без перекиси).

С целью исследования зависимости результатов моделирования от разрешения использованной двумерной численной сетки некоторые вычисления были повторены с удвоенным числом узлов по каждому направлению, т. е. $N_x = 400$, $N_y = 400$, $N_{x1} = 300$. Размер ячейки, вычисленный таким образом, слабо отличается от полученного при моделировании с более низким разрешением. Эта разница сравнима с ошибками экспериментальных данных по размерам ячеек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены экспериментальные и расчетные данные о параметрах детонации смесей аммиака с кислородом, воздухом и закисью азота.

Двухразмерные ячеистые структуры экспериментально обнаружены в новых смесях,

что свидетельствует об определенной общности данного явления. Одно- и двухразмерные структуры наблюдались в этих смесях в соответствии с гипотезой об определяющей роли специфических веществ в механизме неустойчивости волны детонации: такие вещества должны характеризоваться положительным энерговыделением при разложении. Эти вещества обеспечивают двухстадийный механизм химической реакции в волне детонации: развитие мелкомасштабных неустойчивостей за счет энерговыделения непосредственно на головном фронте детонационной волны и развитие крупномасштабной неустойчивости на следующем этапе за счет основного энерговыделения смеси.

Основным результатом, выявленным в двумерных вычислениях на примере водородно-кислородных смесей с добавками перекиси водорода, является существование многофронтной детонационной волны, имеющей ячеистую структуру с двумя наборами (масштабами) ячеек. В такой структуре на лидирующем ударном фронте детонационной волны существуют приблизительно симметричные, интенсивные и протяженные поперечные волны. Пары таких волн формируют крупномасштабную ячеистую структуру. Но при этом еще существуют маленькие поперечные волны вторичной системы, которые накладываются как возмущения на основную систему волн. Некоторые из этих вторичных волн также образуют симметричные пары. Эти небольшие поперечные волны формируют свою собственную вторичную систему детонационных ячеек. Детонационные структуры, содержащие два набора поперечных волн, были обнаружены во всех изученных смесях с добавкой H_2O_2 при всех значениях начального давления. Подчеркнем, что в чистых водородно-кислородно-аргоновых смесях без перекиси водорода существование такой вторичной системы более слабых поперечных волн не установлено ни экспериментально, ни численно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vasil'ev A. A. The quasi-steady regimes of wave propagation in active mixtures // *Shock Wave*. — 2008. — V. 18. — P. .
2. Presles H. N., Desbordes D., Guirard M., Guerraud C. Gaseous nitromethane and nitromethane-oxygen mixture, a new detonation structure // *Shock Waves*. — 1996. — V. 6. — P. 111–114.
3. Presles H. N., Desbordes D. Non-ideal behaviour of multi-headed self-sustained gaseous detonation // CD: Intern. Conf. on Combustion and Detonation: Zel'dovich Memorial II, Moscow, August 30–September 3, 2004.
4. Kaneshige M., Schultz E., Pfahl U. J., Shepherd J. E., Akbar R. Detonations in mixtures containing nitrous oxide // 22nd Intern. Symp. on Shock Waves, Imperial College, London, UK, July 18–23, 1999. — P. 251–256.
5. Васильев А. А., Молетотов А. А., Троцюк А. В. О двухразмерной ячеистой структуре газовой детонации // XIII Симпоз. по горению и взрыву: тез. докл. — Черногоровка, 2005. — С. 130; см. также CD: XIII Симпоз. по горению и взрыву. Черногоровка, 2005.
6. Vasil'ev A. A., Trotsyuk A. V. Multi-scaled cellular structure of gaseous detonation // Book of Abstr. of 5th Intern. Seminar on Flame Structure — 5 ISFS, Novosibirsk, Russia, July 11–14, 2005. — P. 82; см. также CD: 5 ISFS Proc. of the 5th Intern. Seminar on Flame Structure / O. Korobeinichev (Ed.). — Novosibirsk: Parallel Ltd., 2005, OPr-08.
7. Шелкин К. И., Трошин Я. К. Газодинамика горения — М.: Изд-во АН СССР, 1963.
8. Манжалей В. И., Митрофанов В. В. Об устойчивости детонационных скачков в спиновой конфигурации // *Физика горения и взрыва*. — 1973. — Т. 9, № 5. — С. 703–710.
9. Дремин А. Н. О двухразмерной ячеистой структуре кинетически неустойчивого детонационного фронта // *Физика горения и взрыва*. — 2008. — Т. 44, № 4. — С. 80–86.
10. Guilly V., Khasainov B., Presles H.-N., Desbordes D., Vidal P. Numerical study of detonation cells under non-monotonous heat release // CD: Proc. of the 20th ICDERS, Monreal, Canada, 2005.
11. Luche J., Presles H.-N., Desbordes D. Influence of ar dilution on detonation regime in H_2 — NO_2/N_2O_4 mixtures // CD: Proc. of the 20th ICDERS, Monreal, Canada, 2005.
12. Desbordes D., Joubert F., Virot F., Khasainov B., Presles H.-N. Critical tube diameter in a two reaction-steps detonation: H_2/NO_2 mixture // CD: Proc. of the 21th ICDERS, Poitiers, France, 2007.
13. Vasil'ev A. A. Cell size as the main geometric parameter of multifront detonation wave // *J. of Propulsion and Power*. — 2006. — V. 22, N 6. — P. 1245–1260.
14. Васильев А. А. О влиянии азота на параметры многофронтной детонации // *Физика горения и взрыва*. — 1998. — Т. 34, № 1. — С. 79–83.
15. Васильев А. А. Взрывоопасность синтезгаза // *Физика горения и взрыва*. — 2007. — Т. 43, № 6. — С. 90–96.
16. Bull D. C. A shock tube study of the oxidation of ammonia // *Combust. Flame*. — 1968. — V. 12. — P. 603–610.

17. **Пожаровзрывоопасность** веществ и материалов и средства их тушения: Справочник в 2 т. / А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук и др. — М.: Химия, 1990.
18. **Нетлетон М.** Детонация в газах. — М.: Мир, 1989.
19. **Vasil'ev A. A., Vasiliev V. A.** Ammonia: detonation hazards, multi-structure // Book of Abstr. of 4th European Combustion Meeting, Vienna University of Technology, 14–17 April 2009. — P. 213; see also CD: Proc. 4th European Combustion Meeting.
20. **Троцюк А. В.** Численное моделирование структуры двумерной газовой детонации смеси H_2-O_2-Ar // Физика горения и взрыва. — 1999. — Т. 35, № 5. — С. 93–103.

Поступила в редакцию 12/VIII 2009 г.
