

## ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ В ВОЛНАХ ГОРЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

А. А. Васильев, А. В. Пинаев

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

Представлены расчетные и экспериментальные результаты исследований образования углеродных кластеров при распространении волн горения и детонации в обогащенных ацетиленокислородных и ацетиленовоздушных смесях. Эксперименты проведены в трубах различного диаметра (в том числе — заполненных пористой средой) при широком варьировании начального давления и соотношения горючее — окислитель. Обнаружено большое разнообразие углеродных кластеров, образующихся при различных режимах сгорания смеси. Характерный размер частиц сконденсированного углерода  $15 \div 100$  нм. При детонации в пористой среде размер углеродных частиц  $15 \div 45$  нм, в некоторых опытах образуются отдельные крупные фуллереноподобные частицы размерами 150, 400 и 950 нм. Установлено, что доля конденсированного углерода по отношению к общему количеству углерода в исходной смеси зависит от типа волн, при этом детонация характеризуется минимальным «выходом» конденсата. Количество конденсата возрастает при увеличении концентрации ацетилена в смеси и начального давления. Размеры углеродных частиц при горении больше, чем при детонации. Охлаждение продуктов реакции замедляет конденсацию и останавливает рост углеродных частиц.

Ключевые слова: детонация, горение, конденсация углерода, сажа, нанотрубки, фуллерены, фракталы.

### ВВЕДЕНИЕ

В продуктах горения и детонации газовых углеводородных смесей при заметном недостатке кислорода наблюдается выделение свободного углерода, в основном в виде сажи. Существует обширная литература, посвященная вопросу сажеобразования при горении (Г. Ф. Кнорре, П. А. Теснер, Г. Б. Манелис и др. — см., например, библиографию в обзоре [1]). Основные направления проведенных исследований — кинетика химических реакций, состав промежуточных и конечных продуктов, спектральные характеристики.

Известно также о конденсации углерода и образовании мелкодисперсной сажи в продуктах газовой детонации, однако структура получающегося при этом углерода исследована недостаточно. В то же время известно, что в определенных условиях при конденсации углерода могут возникать различные структуры: от мелких до крупных молекул и кластеров (включая фуллерены), ультрадисперсные

частицы нанометровых размеров и фрактальные агрегаты большего масштаба. А в конденсированных продуктах детонации твердых взрывчатых веществ наблюдается даже образование предельной структуры углерода — алмаза (ультрадисперсного), несмотря на скорость взрывного процесса (В. В. Даниленко, А. М. Ставер, В. М. Титов, Дж. Джонсон и др. — см. библиографию в [1]).

Поэтому изучение структурных форм углерода является фундаментальной задачей, которая привлекает в настоящее время пристальное внимание многих исследователей. Более того, среда из малых (ультрадисперсных) частиц нанометровых размеров является пограничной областью между сплошной средой и дискретной, состоящей из кластеров атомов, что также представляет несомненный интерес.

По сравнению с другими химически активными системами горючие газовые смеси характеризуются тем, что при работе с ними позволяют в широких пределах варьировать и управлять параметрами горения и детонации (давлением, составом, временем воздействия). Это должно способствовать получению ультрадисперсных частиц углерода с различными структурными формами. Большое разно-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-01-00129), ведущей научной школы «Механика ударных и детонационных процессов» (НШ-2073.2003.1) и INTAS (03-51-3332).

образии типов углеродных частиц при детонации может быть обусловлено и сложной многофронтной структурой детонационной волны (ДВ) (особенно вблизи пределов распространения), когда распределение локальных параметров смеси характеризуется значительной неоднородностью (что приводит и к различию временных параметров).

К особенностям однородной газовой среды можно отнести дискретный характер скорости распространения при переходе от режима горения к режиму детонации (или наоборот) и плохую повторяемость переходных режимов. Дискретность скорости можно существенно ослабить, если внутреннее пространство детонационной трубы заполнить металлическими шариками, тем самым заменив однородную среду на пористую (гетерогенную).

Следует отметить, что в экспериментах с гетерогенной структурой среды можно не только получить практически непрерывный переход от идеальной газовой детонации через быстрые конвективные квазидетонационные режимы к сравнительно медленному горению, но и обеспечить лучшую воспроизводимость переходных режимов. Другими словами, использование свойства гетерогенности среды расширяет спектр воспроизводимых и контролируемых условий, при которых происходит конденсация углерода. Немаловажно, что в гетерогенной системе за счет ее влияния на характер энерговыделения смеси и энергопотерь (за счет более быстрого охлаждения продуктов) можно также управлять процессом зарождения и роста углеродных кластеров.

## РАСЧЕТНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ГОРЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ

В качестве основного топлива выбран ацетилен, известный способностью конденсации углерода в продуктах реакции. Окислителем служили кислород и воздух. Именно при использовании ацетилена были получены конденсаты углерода в виде наночастиц, фуллеренов, нанотрубок и т. д. Параметры горения и детонации смесей  $C_2H_2-O_2$  и  $C_2H_2$  — воздух в широкой области концентраций ацетилена в исходной смеси были рассчитаны с использованием компьютерной программы «Безопасность» [2] с учетом возможной конденсации углерода в продуктах. Для сравнения выполнены также расчеты без учета конденсации углерода, т. е. когда все вещества рассматривались только в

газовой фазе. В работе проводится сравнение с результатами экспериментов [3–8].

Некоторые результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1–3. В табл. 1 для начального давления  $p_0 = 0.1$  МПа и температуры  $T_0 = 298$  К приведены скорость ДВ  $D_0$ , относительное давление  $\pi = p_d/p_0$  и температура  $T_d$  продуктов детонации, относительное давление  $p_v/p_0$  и температура  $T_v$  при мгновенном взрыве ( $V = \text{const}$ ), температура  $T_p$  и относительный удельный объем  $V_p/V_0$  продуктов сгорания при  $p = \text{const}$ , размер ячейки многофронтной детонации  $a$  и критическая энергия инициирования сферической детонации  $E_3$ . Символы  $g$  и  $c$  в названии смесей в таблицах соответствуют газовому и конденсированному состояниям углерода в продуктах.

Из рис. 1–3 видно, что с увеличением мольной доли ацетилена  $C_{C_2H_2}$  (далее везде в тексте индекс опускаем) условие межфазного равновесия продуктов реакции допускает существование лишь газообразного углерода вплоть до некоторой концентрации  $C^*$  (область  $C < C^*$ ), а конденсация углерода в продуктах реакции наблюдается уже при  $C > C^*$  (раздвоение линии на сплошную и штриховую ветви).

Следует особо подчеркнуть, что для фиксированной смеси при одинаковых исходных параметрах  $p_0, T_0$  концентрация  $C_{C_2H_2}^*$  неодинакова для различных режимов горения и детонации. Основная причина этого — различие параметров продуктов горения и детонации (различные точки на адиабате энерговыделения, соответствующие различным режимам, — см. табл. 1). Конденсированный углерод в расчетах появляется раньше всего при дефлаграционном горении (нижняя точка касания прямой Михельсона с адиабатой продуктов реакции), позже всего — в продуктах детонации. Например, расчеты показывают, что в смеси  $3C_2H_2 + 2O_2$  ( $C = 0.6$ ) при сгорании в режиме  $p = \text{const}$  в продуктах горения уже возможно образование конденсированного углерода в количестве 0.101 от общего количества углерода в исходной смеси ( $\pi = 1, T = 3113$  К); при сгорании в режиме  $V = \text{const}$  доля конденсата составляет всего 0.013 ( $\pi = 17.65, T = 3552$  К), а при режиме детонации конденсата еще нет ( $\pi = 34.54, T = 3772$  К). При сгорании смеси  $3C_2H_2 + 2O_2$  ( $C = 0.75$ ) в режиме  $p = \text{const}$  доля конденсата составляет 0.375, в режиме  $V = \text{const}$  —  $C = 0.304$ , а при детонации выход конденсата наименьший —  $C = 0.269$ . Ана-

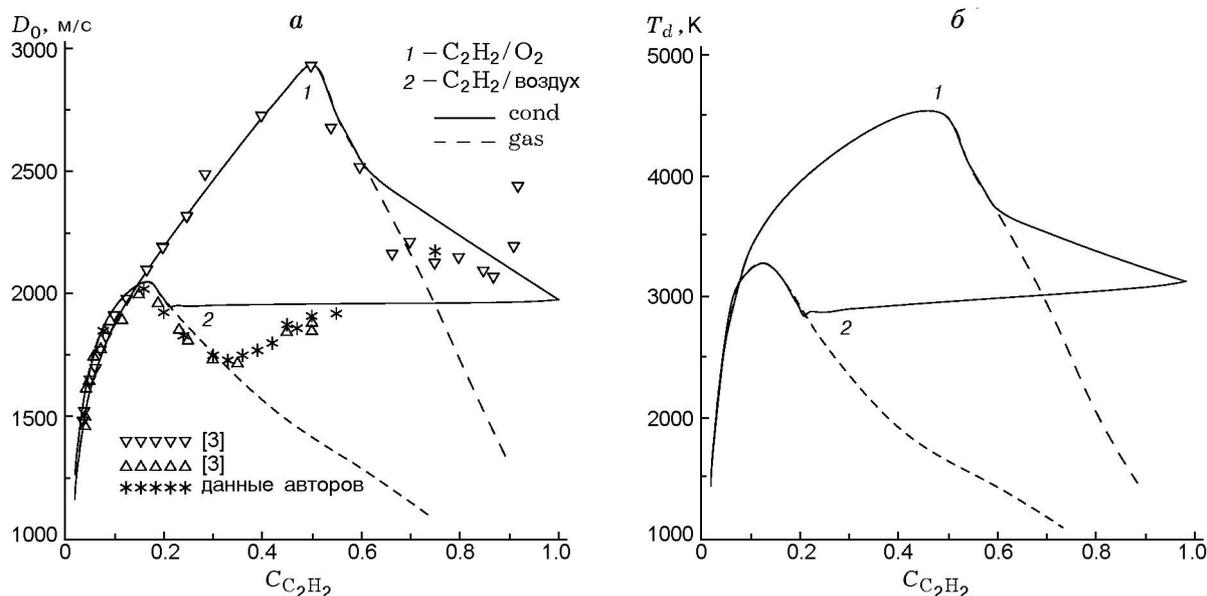


Рис. 1. Скорость ДВ (а) и температура продуктов детонации (б) в зависимости от молярной доли топлива  $C$  для ацетиленокислородных и ацетиленовоздушных смесей

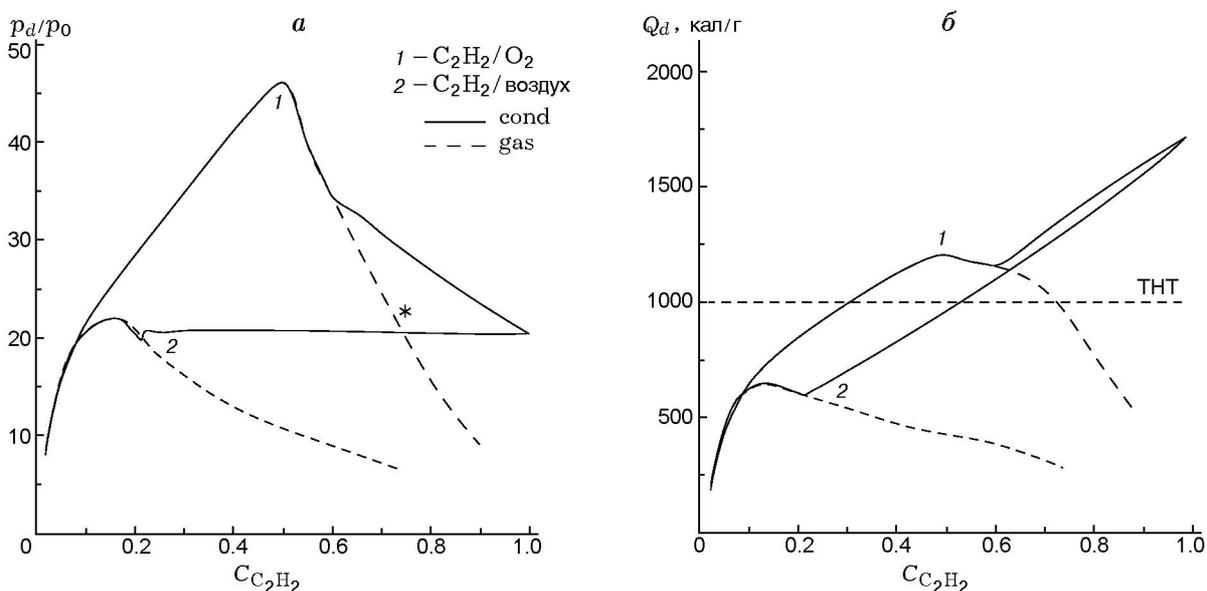


Рис. 2. Давление продуктов детонации ( $p_0 = 0.1$  МПа) (а) и энерговыделение ДВ (б) в зависимости от молярной доли топлива:

горизонтальная штриховая линия соответствует стандартному тротильному значению 1000 кал/г

лиз результатов расчетов показывает, что выход углерода при различных режимах сгорания тем больше, чем ниже температура продуктов.

Для детонационного режима конденсация углерода в продуктах детонации начинается при концентрации ацетилена от  $C^* \approx 60\%$  в кислороде и  $C^* \approx 20\%$  в воздухе вплоть до

$C = 100\%$  (см. рис. 1–3) с монотонным увеличением количества конденсированного углерода по мере увеличения содержания ацетилена в смеси (рис. 4). Для чистого ацетилена ( $C = C_{\max} = 100\%$ ) расчетная доля конденсированного углерода в продуктах детонации равна 80.8% от начального количества,

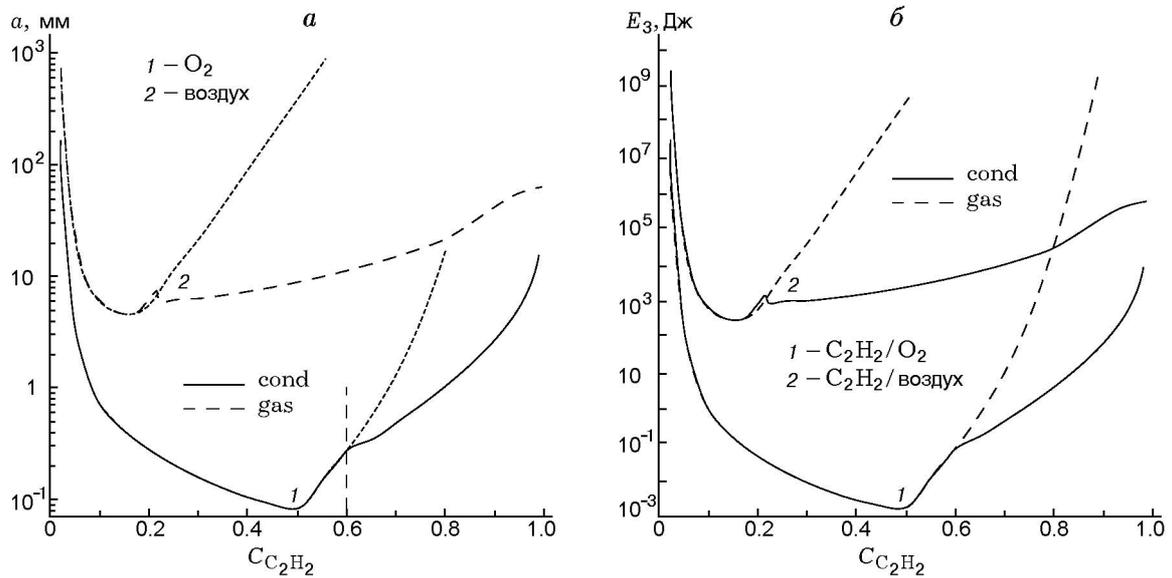


Рис. 3. Размер ячейки многофронтной ДВ (а) и критическая энергия инициирования сферической ДВ (б) в зависимости от молярной доли топлива  $C$ :

график иллюстрирует сравнительную эффективность инициирования различных смесей (проблема безопасности)

Т а б л и ц а 1

Смесь	$D_0$ , м/с	$p_d/p_0$	$T_d$ , К	$p_v/p_0$	$T_v$ , К	$T_p$ , К	$V_p/V_0$	$a$ , мм	$E_3$ , Дж
$C_2H_2 + 2.5O_2$ (стех.) (g)	2 424	33.83	4 214	17.07	3 980	3 342	14.2	0.17	$1.10 \cdot 10^{-2}$
$C_2H_2 + O_2$ (g)	2 934	46.01	4 507	23.18	4 161	3 324	15.48	0.08	$1.76 \cdot 10^{-3}$
$11C_2H_2 + 9O_2$ (g)	2 730	39.96	4 117	20.12	3 827	3 133	13.92	0.15	$1.05 \cdot 10^{-2}$
$3C_2H_2 + 2O_2$ (c)	2 542	34.54	3 772	17.65	3 552	3 113	13.49	0.27	$6.95 \cdot 10^{-2}$
$13C_2H_2 + 7O_2$ (c)	2 440	32.76	3 632	16.59	3 480	3 073	12.93	0.34	$1.63 \cdot 10^{-1}$
$3C_2H_2 + O_2$ (c)	2 304	28.81	3 476	14.63	3 342	2 995	11.84	0.69	1.16
$19C_2H_2 + O_2$ (c)	2 042	21.97	3 194	11.22	3 094	2 848	9.75	5.2	$3.69 \cdot 10^2$
$0.4C_2H_2 + \text{воздух}$ (стех.) (g)	1 866	19.1	3 112	9.77	2 918	2 538	7.18	8	$1.56 \cdot 10^3$
$C_2H_2 + \text{воздух}$ (g)	2 048	21.85	3 115	11.11	2 811	2 269	7.72	4.7	$3.49 \cdot 10^2$
$1.2C_2H_2 + \text{воздух}$ (c)	1 978	20.42	2 924	10.48	2 662	2 265	7.69	6.4	$9.31 \cdot 10^2$
$1.5C_2H_2 + \text{воздух}$ (c)	1 951	20.63	2 877	10.51	2 690	2 319	7.85	6	$9.48 \cdot 10^2$
$2C_2H_2 + \text{воздух}$ (c)	1 953	20.71	2 897	10.56	2 727	2 387	8.06	6.3	$1.05 \cdot 10^3$
$3C_2H_2 + \text{воздух}$ (c)	1 956	20.76	2 927	10.6	2 777	2 473	8.31	7.1	$1.42 \cdot 10^3$
$4.76C_2H_2 + \text{воздух}$ (c)	1 959	20.74	2 960	10.6	2 829	2 556	8.54	8.8	$2.47 \cdot 10^3$
$7C_2H_2 + \text{воздух}$ (c)	1 961	20.68	2 987	10.57	2 867	2 612	8.7	11.1	$4.51 \cdot 10^3$
$C_2H_2$ (c)	1 977	20.44	3 130	10.46	3 036	2 812	9.24	—	—

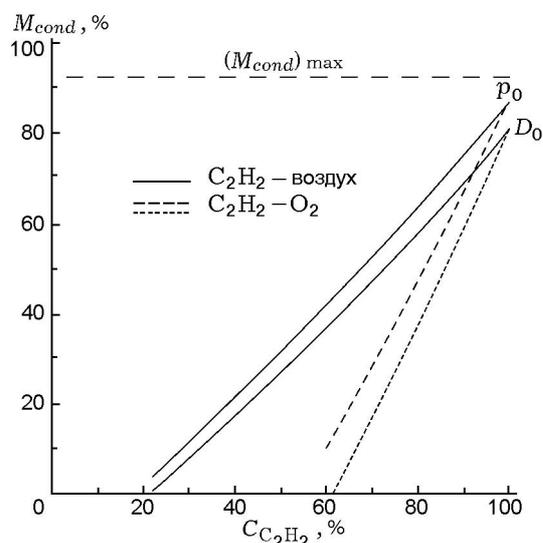


Рис. 4. Доля сконденсировавшегося углерода в продуктах детонации в зависимости от концентрации ацетилена в смесях с кислородом и воздухом

лишь немного не достигая предельного значения 92.3 % для случая полной конденсации углерода из ацетилена (горизонтальная штриховая линия на рис. 4); доля конденсата при сгорании в режиме  $p_0 = \text{const}$  составляет 87.4 %. На рис. 4 линии, обозначенные символами  $D_0$  и  $p_0$ , соответствуют режиму детонации и режиму горения при  $p_0 = \text{const}$  для ацетиленокислородных и ацетиленовоздушных смесей, линии для режима  $V_0 = \text{const}$  не приведены (проходят между указанными).

В диапазоне концентраций  $C^* < C < C_{\text{max}}$  энергия конденсации углерода (см. рис. 2, б) играет важнейшую роль для стационарного распространения волны детонации, без конденсации углерода интенсивность ДВ существенно ниже (см. штриховые линии на рис. 1–3).

### ЭКСПЕРИМЕНТЫ В ГЛАДКОЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ ТРУБЕ (БЕЗ ЗАГРОМОЖДЕНИЯ ВНУТРЕННЕГО ПРОСТРАНСТВА)

В отличие от большинства предыдущих исследований, в которых конденсация углерода изучалась в режимах ламинарного и низкоскоростного горения (близкого к режиму  $p_0 = \text{const}$ ), в данной работе основное внимание уделялось высокоскоростным режимам горения и детонации.

Первая серия экспериментов проведена со смесями ацетилена с воздухом при комнатной температуре и начальном давлении  $p_0 = 0.1$  МПа в трубе диаметром 100 мм и длиной 6 м. Вдоль трубы с интервалом 0.5 м размещались ионизационные датчики, одинаково пригодные для измерений как в волне горения, так и при детонации. Сигналы с датчиков через усилители подавались на входы измерителей интервалов времени ЧЗ-34А. Волна считалась стабильной, если показания датчиков по различным базам измерения давали значения скорости волны с разбросом, не превышающим 2 %.

Для измерения размера ячейки в ДВ применялась следовая методика, при этом металлическая фольга с тонким сажевым слоем плотно прижималась к внутренней поверхности трубы (ширина фольги равна периметру трубы). Такая же по размерам чистая фольга применялась в качестве подложки для осаждения углеродных частиц, получаемых из горючей смеси. Структура осажденных на чистой фольге частиц затем анализировалась с помощью электронного микроскопа ЛЕО-420 в центре коллективного пользования «Механика».

Исследуемые смеси готовились в баллонах примерно за сутки до эксперимента. Использовались газы технической чистоты, состав смеси определялся по парциальным давлениям исходных компонентов, давление контролировалось образцовым мановакууметром с ценой деления 0.004 атм. Труба и подводящие магистрали перед опытом вакуумировались и затем заполнялись исследуемой горючей смесью. Иницирование смеси осуществлялось искровым разрядом от генератора подрыва с запасом электрической энергии 40 Дж, на разрядном промежутке при этом выделялась энергия, обеспечивающая надежное воспламенение смеси в секции иницирования. К разрядной секции трубы примыкала секция с высокоэффективным ускорителем перехода горения в детонацию, обеспечивающим на выходе ускорителя, как минимум, высокоскоростные режимы горения с видимыми скоростями фронта пламени  $600 \div 1000$  м/с в трудновозбуждаемых смесях (см., например, рис. 3, б) или детонационные режимы для более чувствительных смесей. Иницирование ДВ в наиболее трудновозбуждаемых смесях осуществлялось с помощью капсуля-детонатора. Волна после ускорителя перехода горения в детонацию поступала в

основную детонационную трубу и распространялась по ней.

В экспериментах наблюдались различные режимы распространения волн горения и детонации.

Рис. 1 иллюстрирует степень соответствия расчетных и экспериментальных данных по скорости детонации для ацетиленовых смесей, особенно в области граничной концентрации ацетилена  $C \geq C^*$ , начиная с которой законами химического равновесия допускается конденсация углерода в продуктах детонации. Четко видно, что расчетная скорость ДВ «не чувствует» начало конденсации. Влияние конденсации регистрируется при  $C > C^*$ , что проявляется в постепенном отклонении экспериментальных точек от газовой линии и переходе к конденсатной линии. Подобное «запаздывание конденсации» обнаружено и в работе [3], в которой проведены тщательные измерения скорости ДВ в ацетиленовых смесях в зависимости от концентрации ацетилена. Такое поведение зависимости  $D(C_{C_2H_2})$  связано с тем, что конденсация углерода не успевает завершиться до поверхности Чепмена — Жуге. Следует отметить, что в идеальной волне детонации равновесие (а вместе с ним и состояние Чепмена — Жуге) достигается лишь на бесконечном удалении от фронта, в реальной волне поверхность Чепмена — Жуге находится в непосредственной близости от головного скачка.

Даже в рамках одномерной модели детонации интересно выяснить, как меняется зона реакции и параметры ДВ при переходе от чисто газовой смеси к гетерогенной смеси газ — частицы при конденсации углерода и как при этом формулируется условие Чепмена — Жуге (в силу неоднозначности скорости звука).

Эффект «запаздывания» воздействия конденсации на параметры ДВ иллюстрируют также данные рис. 5 для ацетиленовоздушных смесей: экспериментальные точки при  $C^* \approx 0.2$  вначале также следуют за газовой кривой. Можно даже сделать вывод о том, что вблизи граничной концентрации конденсация углерода, начинаясь в зоне реакции, заканчивается в зоне продуктов детонации далеко за поверхностью Чепмена — Жуге. Основанием к этому служит характер слоев сажи на фольгах, когда исходный сажевый слой со следовым отпечатком, оставляемым фронтом ДВ, оказывается покрыт сверху сажевым слоем, образовавшимся в результате конденсации углерода

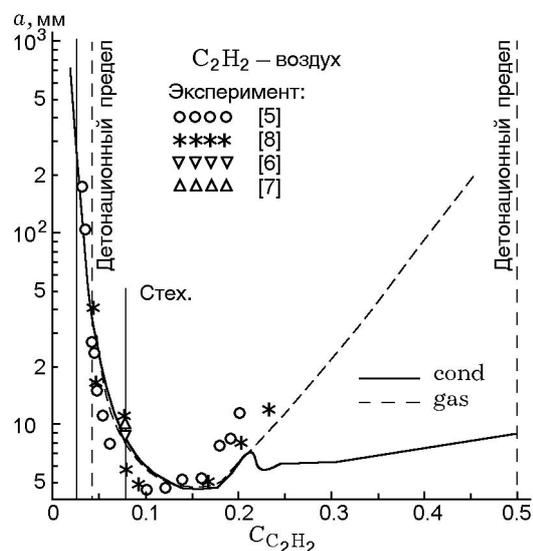


Рис. 5. Размер ячейки многофронтной ДВ в зависимости от молярной доли ацетилена в его смесях с кислородом и воздухом:

вертикальные штриховые линии — верхний и нижний пределы существования детонации

в детонационной волне. Более того, при увеличении концентрации ацетилена и смещении к верхнему концентрационному пределу толщина слоя сконденсировавшегося углерода возрастает настолько ( $\approx 2 \div 3$  мм), что через такой толстый слой сажи невозможно рассмотреть запись, оставляемую ДВ, и тем самым достоверно определить размер ячейки в обогащенных ацетиленовоздушных смесях с высоким уровнем конденсации углерода. Именно поэтому, к сожалению, не удается выяснить, как экспериментальные точки на рис. 5 переходят с газовой ветви на конденсатную, где ячейка по расчетам должна лишь незначительно увеличиваться по мере возрастания концентрации вплоть до достижения верхнего предела. Недоступной оказывается и информация о динамике конденсации и образовании различных углеродных структур. Не выяснено также, существует ли ячейка в чистом ацетилене и других монотопливах, когда нет явно выраженного периода индукции (с которым связаны неустойчивость и ячеистые структуры) и энерговыделение начинается сразу на фронте волны за счет энергии распада исходных монотоплив.

Неожиданный эффект влияния сажевого слоя на распространение ДВ в трубе (в области концентраций  $C$ , заметно превышающих значение  $C^*$  в ацетиленовоздушных смесях) был

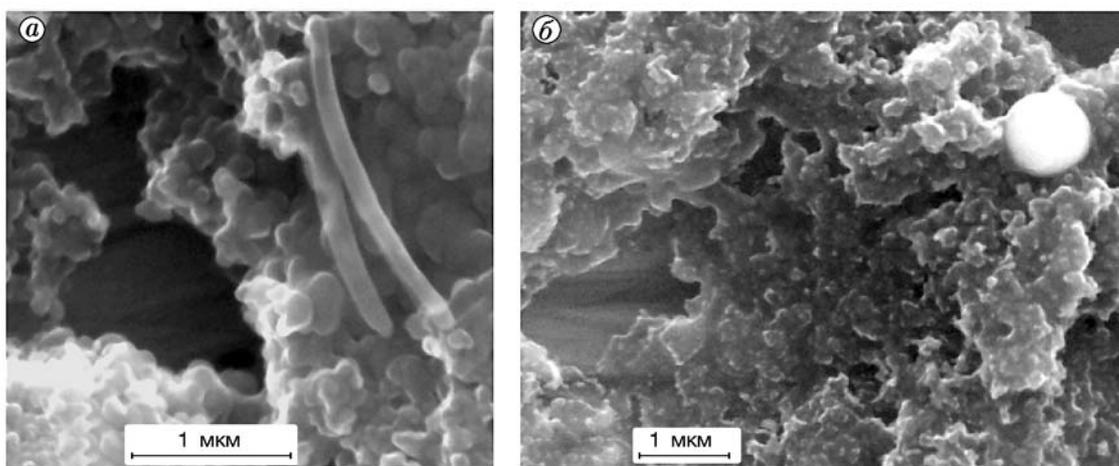


Рис. 6. Рентгеновские снимки углеродных частиц различной структуры, получаемых в продуктах детонации ацетиленовоздушных смесей

обнаружен в случае, когда сажевый слой от предыдущего эксперимента не удалялся со стенки трубы перед последующим экспериментом, а новая порция исследуемой смеси после вакуумирования трубы заполняла ее и вновь инициировалась. При этом ДВ в повторном опыте затухала. Причина такого срыва ДВ может быть связана с поглощением поперечных волн детонационного фронта толстым пористым слоем сажи (заметное уменьшение коэффициента отражения). Действительно, если стенки трубы тщательно очищаются от сажи после каждого эксперимента, то никакого затухания ДВ в последующем эксперименте не фиксируется.

Наряду с большим многообразием режимов распространения волн горения и детонации, были получены и различные структурные формы углерода при конденсации в продуктах горения и детонации. На рис. 6 приведены лишь две рентгенограммы, на которых видны структуры типа нанотрубок и фуллеренов. Отметим, что в последнее время фуллереном называют не только молекулу  $C_{60}$ , но и любые структуры  $C_n$  ( $n > 60$ ). Физические аспекты коагуляции частиц — очень интересная задача (см., например, [4]).

Детонационная труба с большими габаритами (диаметр 100 мм, длина 6 м) неудобна для количественных измерений доли сконденсировавшегося углерода. С целью получения более подробной количественной информации о структурных формах углерода серия экспериментов была проведена в короткой детонаци-

онной трубе, позволяющей использовать ее как в классическом виде, т. е. без загромождения внутреннего пространства трубы, так и в случае его загромождения (модель пористой среды).

Преимуществом пористой среды является существенное сокращение длины перехода детонации на стационарный режим и возможность использования коротких труб. Более того, в пористой среде максимальна доля удельной поверхности на единицу объема, поэтому максимальна и скорость охлаждения газа за счет трения и теплопотерь в каркас.

### ЭКСПЕРИМЕНТЫ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

Исследования этой серии проведены в стальной двухсекционной вертикальной трубе с внутренним диаметром 49 мм и длиной 0.67 м (толщина стенки 20 мм). Длина верхней (иницирующей) секции составляла 220 мм. В ее нижней части в некоторых опытах для ускорения перехода на детонационный режим устанавливался турбулизатор из двух дисков со смещенными отверстиями. Снизу к основной трубе крепился фланец. Перед опытом труба устанавливалась на подвижную платформу и винтом снизу прижималась вдоль направляющих к верхнему, жестко закрепленному фланцу. Затем через верхний фланец труба вакуумировалась и заполнялась газовой смесью: вначале напускалась рабочая смесь  $nC_2H_2 + mO_2$  ( $n = 3, 8, m = 1$ ), затем в верхнюю часть иницирующей секции добавлялось небольшое ко-

Таблица 2

$n/m$	$\delta$ , мм	$\Delta p_{\text{ФР}}$ , МПа	$p_0$ , МПа	$\Delta p_{\text{ФР}}/p_0$	$D$ , м/с
8/1	—	0.037	0.060	0.62	90 ÷ 120
8/1	—	0.064	0.060	1.07	90 ÷ 110
8/1	—	25.8, 25.6, 25.7	0.525	49.2, 48.7, 49.0	2 381 ÷ 2 272
3/1	—	20.4, 23.5, 22.2	0.500	40.8, 47.0, 44.5	2 380 ÷ 2 325
3/1	—	9.5, 11.5, 11.5	0.250	37.8, 45.9, 45.8	2 222 ÷ 2 222
3/1	—	3.0, 4.1, 3.2	0.100	30.1, 40.7, 31.6	2 174 ÷ 2 128
3/1	12	26.3, 12.0, 14.6	0.400	65.8, 30.0, 36.6	1 923 ÷ 1 515
3/1	12	7.0, 9.4, 2.0	0.220	31.7, 42.7, 9.0	1 754 ÷ 1 449
3/1	12	9.0, 2.6, 2.4	0.110	81.7, 23.7, 21.8	1 315 ÷ 8 42
1/2.5	12	1.7, 3.0, 4.1	0.100	17.2, 30.3, 41.0	2 381 ÷ 2 380
3/1	12	4.0, 3.4, 4.9	0.110	36.2, 31.3, 44.6	1 282 ÷ 1 042
3/1	12	1.9, 2.2, 1.5	0.110	17.5, 20.4, 13.5	1 041 ÷ 9 61
1/2.5	12	4.0, 2.8, 2.9	0.100	40.1, 28.2, 29.4	2 380 ÷ 2 380
1/2.5	12	3.4, 2.2, 2.6	0.100	33.8, 21.9, 25.5	2 380 ÷ 2 380
1/2.5	12	7.0, 5.4, 4.0	0.200	34.9, 26.9, 20.1	2 500 ÷ 2 500
1/2.5	12	13.1, 9.4, 8.0	0.400	32.7, 23.5, 20.1	2 500 ÷ 2 500
3+1	12	6.3, 4.8, 8.2	0.210	30.2, 22.9, 39.0	1 351 ÷ 1 250
1/2.5	12	5.1, 7.3, 5.4	0.200	25.4, 36.5, 27	2 424
3/1	12	5.9, 7.3, 7.9	0.280	21.1, 26.1, 28.2	1 471 ÷ 1 429
3/1	12	—, 4.1, 4.4	0.215	—, 18.9, 20.7	1 282
3/1	12	13.1, 6.0, 11.6	0.245	53.4, 24.7, 47.6	1 612 ÷ 1 351
8/1	12	8.2, 12.1, 25.1	0.385	21.4, 31.4, 65.2	2 173 ÷ 1 351
8/1	12	11.2, 13.8, 13.2	0.610	18.3, 22.6, 21.6	1 000 ÷ 1 087

личество стехиометрической ацетиленокислородной смеси для более надежного инициирования исследуемой смеси двухэлектродной системой. Опыты проведены при начальных давлениях  $p_0 = 0.05 \div 0.6$  МПа. В экспериментах с пористой средой турбулизатор не использовался, обе секции трубы полностью заполнялись стальными шариками диаметром  $\delta = 12$  мм. Волны горения или детонации распространялись по направлению от верхней части трубы к нижней.

В стенке основной (нижней) секции трубы было изготовлено 8 сквозных отверстий диаметром 1 мм с гибкими световодами в них для регистрации свечения с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) (расстояние между отверстиями 50 мм). Три датчика дав-

ления располагались напротив 3, 5 и 7-го световодов на длине 200 мм. Собственная частота пьезодатчиков давления 300 кГц, диаметр пьезоэлемента 2 мм. Давление в ДВ регистрировалось турмалиновыми датчиками с чувствительностью  $3 \div 5$  пКл/МПа, в волнах горения — датчиком из пьезокерамики с чувствительностью 628 пКл/МПа, постоянная времени всех датчиков  $\tau_d > 1$  с. Сигналы с пьезодатчиков и ФЭУ регистрировались 4-канальным осциллографом Tektronix TDS 2014. Погрешность измерения давления составляла  $5 \div 10$  %, погрешность измерения скорости волн детонации не превышала 1 %, волн горения — 10 %.

Образовавшиеся в продуктах частицы сконденсировавшегося углерода счищались со стенок трубы в отдельную емкость и взвешивались.

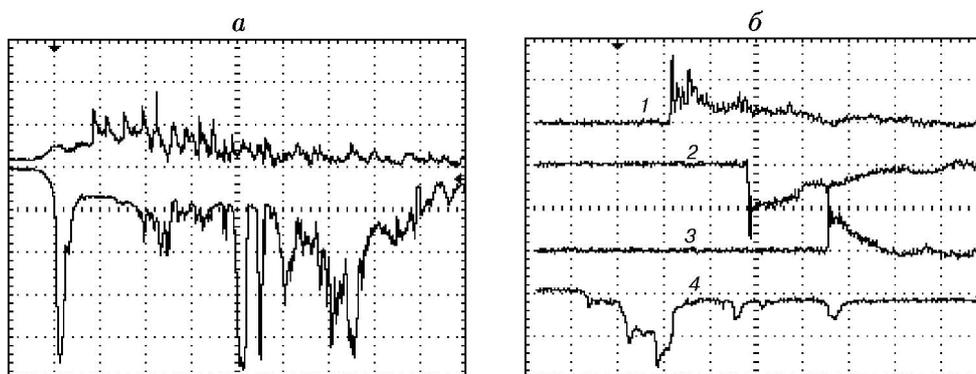


Рис. 7. Профили давления и свечения в волне горения (а) и при детонации (б) в трубе без шариков:

а — смесь  $n = 8$ ,  $m = 1$ ,  $p_0 = 0.06$  МПа,  $D = 93 \div 110$  м/с; по горизонтали — 1 мс/дел.; верхний луч — давление, по вертикали 0.2 В/дел.,  $\pi_{\text{фр}} = 1.07$ , нижний луч — свечение, (ФЭУ) 2 В/дел.;  
 б — смесь  $n = 3$ ,  $m = 1$ ,  $p_0 = 0.5$  МПа,  $D = 2380 \div 2325$  м/с; 1-3 — давление, 4 — свечение; по горизонтали — 25 мкс/дел., по вертикали 1-3 — 0.5 В/дел.,  $\pi_{\text{фр}} = 40.8, 47, 44.5$  соответственно; 4 (ФЭУ) — 5 В/дел.

валились на аналитических весах с погрешностью около 1 мг. После каждого опыта труба и стальные шарики тщательно промывались мыльным раствором воды, затем чистой водой, протирались и высушивались. Собранные образцы углеродных частиц исследовались на электронном микроскопе LEO-420.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбранная геометрия установки при изменении  $p_0$  позволила получить на смесях фиксированного состава как волны детонации, так и волны горения. Это, во-первых, дало возможность на качественном уровне проанализировать структуру частиц и, во-вторых, провести измерения относительной массовой доли конденсированного углерода при различных режимах сгорания и начальных давлениях смеси в одной и той же установке.

### 1. Детонационная труба без загромождения.

С учетом вышесказанного о минимальной концентрации ацетилена для конденсации углерода в ацетиленокислородной смеси опыты данной серии были проведены со смесями с заведомой конденсацией при  $n = 3$  и 8,  $m = 1$  (молярная доля  $C_2H_2$  в смеси  $C = n/(n + m) = 0.75$  и 0.888 соответственно). С помощью пьезодатчиков были получены профили давления и определены абсолютные и относительные давления во фронте  $\Delta p_{\text{фр}} = p_{\text{фр}} - p_0$  ( $\pi_{\text{фр}} = \Delta p_{\text{фр}}/p_0$ ) и в плоскости Чепмена — Жуге  $\pi_{\text{СЖ}} = p_{\text{СЖ}}/p_0$ . Скорость волны  $D$  определялась на двух базах

длиной 100 мм. Данные представлены в табл. 2, где приведены значения давления на фронте детонации по данным трех пьезодатчиков.

Значения  $p_{\text{СЖ}}$  определялось по небольшому плато после спада давления в химпике на фронте детонации. Характерные осциллограммы давления и свечения для волн горения и детонации приведены на рис. 7. Скорость волн быстрого горения определялась по пикам свечения, волн детонации — по пикам давления. Подъем давления в волне горения не превышает 10 %. Значения  $p_{\text{СЖ}}$  определялись на осциллограммах по небольшому плато после спада давления в химпике на фронте детонации.

Например, для смеси  $n = 3$ ,  $m = 1$  при  $p_0 = 0.1$  МПа средняя скорость детонации  $\langle D \rangle = 2151$  м/с, с ростом  $p_0$  скорость детонации возрастает. Среднее экспериментальное значение  $\langle \pi_{\text{СЖ}} \rangle = 22.7$ . Расчеты (при  $p_0 = 0.1$  МПа) с учетом конденсации углерода в зоне реакции дают значения  $D_{\text{СЖ},\text{cond}} = 2275$  м/с и  $\pi_{\text{СЖ},\text{cond}} = 28.3$ ; без учета конденсации —  $D_{\text{СЖ},\text{gas}} = 1930$  м/с и  $\pi_{\text{СЖ},\text{gas}} = 19.7$ . Из этих данных видно, что экспериментальные значения  $D$  и  $\pi_{\text{СЖ}}$  находятся между соответствующими расчетными значениями, полученными с учетом и без учета конденсации углерода в зоне реакции. По-видимому, в зоне реакции конденсация углерода неполная, а образование и рост углеродных частиц продолжают за плоскостью Чепмена — Жуге по мере остывания газа. Аналогичные выводы можно сделать и для смеси  $n = 8$ ,  $m = 1$ .

Таблица 3

$n/m$	$p_0$ , МПа	$\delta$ , мм	$m_C$ , г	$\mu_{cm}$	$m_{cm}$ , г	$m_C/m_{cm}$	$D$ , м/с
8/1	0.1 + 0.025	—	0.5068	26.7	1.3754	0.368	—
8/1	0.2 + 0.05	—	1.4626	26.7	2.7507	0.532	—
8/1	0.3 + 0.07	—	2.5991	26.7	4.1261	0.63	1 163 ÷ 1 136
8/1	0.05 + 0.006	—	0.170	26.7	0.6877	0.247	90 ÷ 110
8/1	0.05 + 0.01	—	≈0.22	26.7	0.6877	0.32	90 ÷ 120
8/1	0.44 + 0.085	—	3.8620	26.7	6.0520	0.638	2 381 ÷ 2 272
3/1	0.44 + 0.06	—	2.570	27.53	6.2400	0.412	2 380 ÷ 2 325
3/1	0.2 + 0.05	—	0.644	27.53	2.8360	0.227	2 222 ÷ 2 222
3/1	0.08 + 0.02	—	0.146	27.53	1.1340	0.129	2 174 ÷ 2 128
3/1	0.05 + 0.01	—	0.160	27.53	0.7090	0.225	Горение
8/1	0.52 + 0.03	12	0.913	26.7	2.8610	0.319	1 000 ÷ 1 087

Экспериментальные результаты о массе сажи, образовавшейся в волнах детонации и горения при изменении начального давления, приведены в табл. 3 и на рис. 8, в том числе значения относительной массы сажи  $\bar{m} = m_C/m_{cm}$ , где  $m_C$ ,  $m_{cm}$  — соответственно масса сажи и начальная масса исследуемой смеси газов (в оценках использованы следующие соотношения:  $\mu_{cm} = n\mu_{C_2H_2}/(n+m) + m\mu_{O_2}/(n+m)$ , где молекулярные массы  $\mu_{C_2H_2} = 26.04$ ,  $\mu_{O_2} = 32$ ;  $m_{cm} = p_0 V_0 \mu_{cm} / (RT_0)$ ;  $V_0 = 1.2634 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ;  $T_0 = 295 \text{ К}$ ;  $p_0$ , Па;  $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ ). Первая цифра во втором столбце табл. 3 соответствует давлению рабочей смеси  $nC_2H_2 + mO_2$ , вторая — дополнительному давлению стехиометрической ацетиленокислородной смеси, добавляемой в верхнюю часть трубки.

Видно, что в смеси  $n = 8$ ,  $m = 1$  сажи образуется больше, чем в смеси  $n = 3$ ,  $m = 1$ . Из опытов следует, что с ростом давления величина  $\bar{m}$  плавно возрастает. Предельно возможные значения  $\bar{m}_{max} = 0.799$  и  $0.674$  соответствуют смесям  $n = 8$ ,  $m = 1$  и  $n = 3$ ,  $m = 1$  (полная конденсация углерода).

Левая точка для  $n = 3$  относится к режиму горения, остальные — к детонации. Сравнение двух близлежащих левых точек, полученных при небольшом различии начальных давлений, но в принципиально различных режимах сгорания смеси (низкоскоростном и высокоскоростном), показывает, что точка, соответствующая режиму горения, лежит заметно выше точки, соответствующей детонации. Аналогична ситуация и с  $n = 8$ . Правая точка для  $n = 8$

ответствует детонационному режиму, в то время как остальные точки — режимам низко- и высокоскоростного горения. Если линию низкоскоростных режимов экстраполировать на давление, при котором наблюдается детонация, то и здесь детонационная точка лежит ниже точки низкоскоростного сгорания. Другими словами, в данной серии экспериментов получен дополнительный аргумент в пользу того, что при горении доля конденсата выше, чем при детонации.

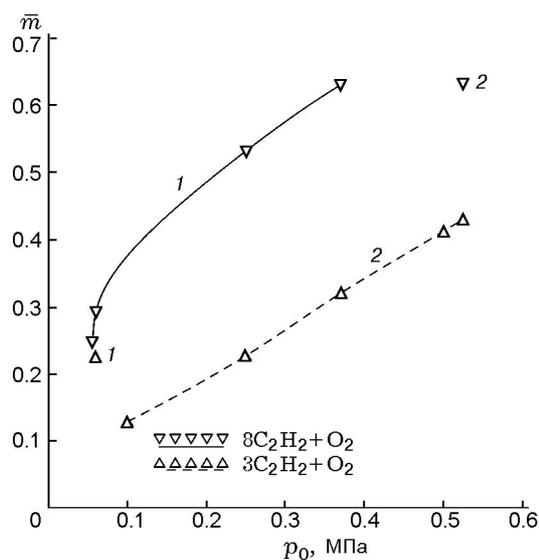


Рис. 8. Зависимость относительной массовой доли сажи  $\bar{m}$  от давления:

1 — пламена, 2 — детонация

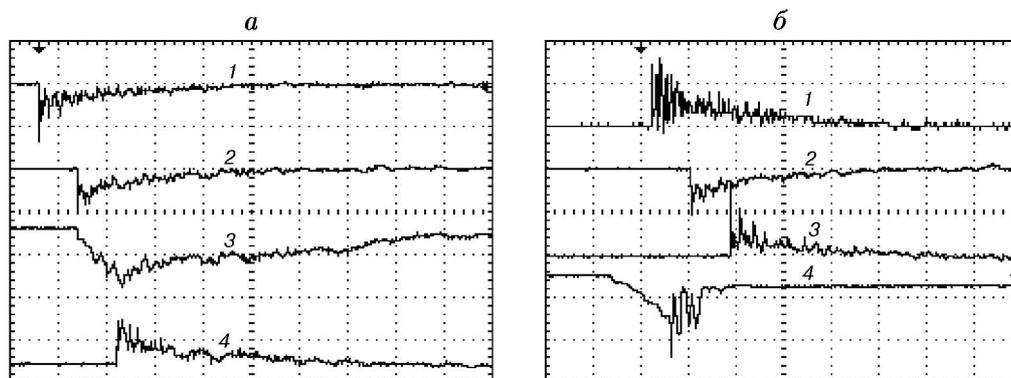


Рис. 9. Профили давления (*a* — лучи 1, 2, 4, *б* — 1–3) и свечения (*a* — луч 3, *б* — 4) при детонации (*a*) и квазидетонации (*б*) в трубе с пористой средой,  $\delta = 12$  мм:

*a* — смесь  $n = 1$ ,  $m = 2.5$ ,  $p_0 = 0.2$  МПа; по горизонтали — 50 мкс/дел.;  $\pi_{фр} = 34.9, 26.9, 20.1$  для датчиков 1, 2, 4 соответственно,  $D = 2500$  м/с; ФЭУ соединен с одним световодом;  
*б* — смесь  $n = 3$ ,  $m = 1$ ,  $p_0 = 0.11$  МПа,  $D = 1282 \div 1042$  м/с; по горизонтали — 100 мкс/дел.; по вертикали: 1–3 — 0.1 В/дел.,  $\pi_{фр} = 36.2, 31.3, 44.6$  соответственно; 4 — 5 В/дел., ФЭУ соединен с одним световодом

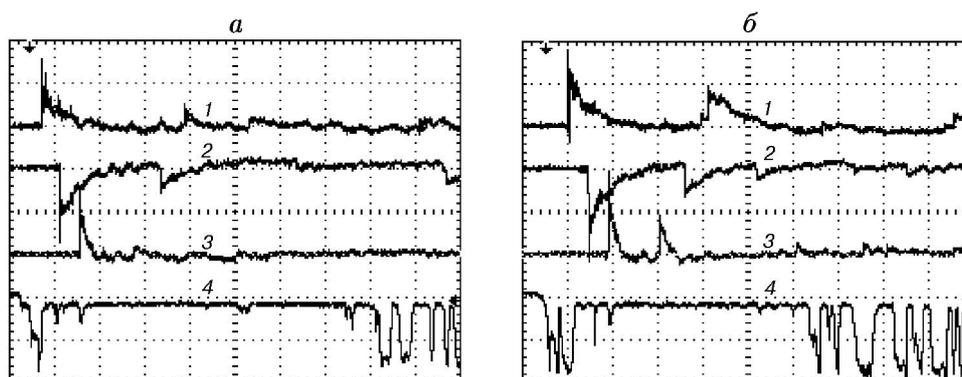


Рис. 10. Профили давления (лучи 1–3) и свечения (луч 4) при детонации в трубе без шариков:

*a* — смесь  $n = 3$ ,  $m = 1$ ,  $p_0 = 0.5$  МПа,  $D = 2380 \div 2325$  м/с; по горизонтали — 100 мкс/дел.; по вертикали: 1–3 — 0.5 В/дел.,  $\pi_{фр} = 40.8, 47, 44.5$  соответственно; 4 (ФЭУ) — 5 В/дел.;  
*б* — смесь  $n = 3$ ,  $m = 1$ ,  $p_0 = 0.25$  МПа,  $D = 2222 \div 2252$  м/с; по горизонтали — 100 мкс/дел.; по вертикали: 1–3 — 0.2 В/дел.,  $\pi_{фр} = 37.8, 45.9, 45.8$  соответственно; 4 (ФЭУ) — 5 В/дел.

**2. Пористая среда.** В опытах с пористой средой ( $\delta = 12$  мм) давление за передним фронтом уменьшается плавно, поэтому определить положение зоны реакции вышеописанным способом не удастся. Из-за влияния потерь скорость волны заметно ниже, чем в трубе без шариков. При низких давлениях наблюдается замедление скорости волны по длине вплоть до срыва процесса. Этот факт можно связать с неполнотой конденсации углерода в зоне реакции и зависимостью процесса конденсации углерода от тепловых потерь. В аналогичных опытах со стехиометрической ацетиленокислородной смесью, где размер ячейки при  $p_0 = 0.1$  МПа со-

ставляет  $a = 0.16$  мм, скорость детонации постоянна. Для смеси  $n = 3$ ,  $m = 1$  расчетные значения  $a_{cond} = 0.7$  мм,  $a_{gas} = 4.2$  мм, поэтому наличие углерода в газовой фазе приведет к увеличению ячейки и затруднит распространение детонации в порах между шариками. Дополнительным подтверждением этого вывода являются результаты измерения количества образовавшейся сажи. Оказывается, что в пористой среде (пористость  $\varphi = 0.4$ ) значение  $\bar{m}$  в два раза меньше, чем в трубе без шариков при том же значении  $p_0$  (см. табл. 3). Характерные осциллограммы давления и свечения при детонации в пористой среде приведены на рис. 9.

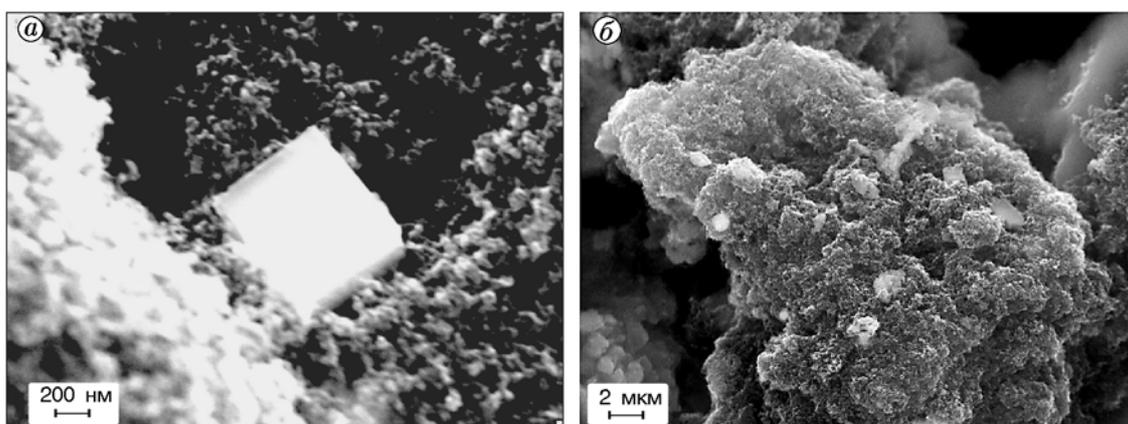


Рис. 11. Рентгеновские снимки углеродных частиц различной структуры, получаемых в ацетиленоxygenных смесях

Здесь на фронте волны наблюдается заметный разброс давлений из-за наличия случайно расположенных препятствий в виде шариков.

**3. Свечение.** Регистрируемая интенсивность свечения не постоянна и зависит от положения поперечной волны относительно световода на стенке трубы. По этой причине количество пиков свечения обычно не совпадает с количеством световодов, а скорость волны гораздо точнее определяется с помощью пьезодатчиков. Анализ профилей свечения при детонации газовых смесей в свободной трубе и в пористой среде показывает, что свечение длится дольше в смесях с большим содержанием углерода. В ряде опытов в трубе без пористой среды наблюдается интенсивное вторичное возобновление свечения спустя  $500 \div 700$  мкс после первого свечения за фронтом детонации (рис. 10). Подобный процесс не наблюдается в случае стехиометрической ацетиленоxygenной смеси. Эти факты также указывают на наличие конденсации углерода за зоной реакции.

**4. Характеристика сажи, размеры микрочастиц.** В дефлаграционных режимах с низкой скоростью волны ( $D \approx 100$  м/с) сажа получается более скрепленной и монолитной. В опытах со сверхзвуковыми скоростями ( $D > 10^3$  м/с) сажа становится рассыпчатой. Размеры углеродных частиц при горении оказываются примерно в  $1.5 \div 2$  раза больше, чем при детонации. Сажа, полученная в диапазоне  $p_0 = 0.2 \div 0.6$  МПа, представляет собой разветвленную кластерную структуру, на конце ветвистых образований находятся частицы диаметром  $d = 15 \div 50$  нм. Частицы диа-

метром  $d = 60 \div 100$  нм встречаются реже. Сажа со структурой, похожей на гроздь, состоит из сравнительно крупных частиц размером  $d = 30 \div 100$  нм (смесь  $n = 3, m = 1, p_0 = 0.5$  МПа). На одном из снимков для опыта в смеси  $n = 8, m = 1$  при  $p_0 = 0.122$  МПа был обнаружен кубик с острыми прямыми углами и ребром около 750 нм (рис. 11,а). Чаще удается обнаружить крупные фуллереноподобные образования с размерами  $220 \div 1650$  нм при  $p_0 < 0.3$  МПа (табл. 4).

При детонации в пористой среде размер углеродных частиц  $d = 15 \div 45$  нм (меньше, чем при детонации в трубке без пористой среды). В некоторых опытах образуются отдельные крупные фуллерены ( $d = 150, 400$  и  $950$  нм).

## ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ С КОНДЕНСИРОВАННЫМ ГОРЮЧИМ

Дополнительно были экспериментально исследованы режимы детонации гетерогенных систем (жидкая или твердая пленка горючего — газообразный окислитель) в каналах квадратного сечения ( $6 \times 6, 3 \times 3, 1 \times 1$  мм), капиллярах диаметром  $1 \div 3$  мм и в пористой среде (стальные шарики диаметром  $\delta = 12$  мм).

В качестве горючего использовались предельные углеводороды — декан, гексадекан, в качестве окислителя — кислород. Во всех исследованных системах детонационные режимы существуют. Вблизи нижнего предела детонации по давлению наблюдается почти двукратное уменьшение скорости детонации с  $1800 \div$

Таблица 4

Смесь	$p_0$ , МПа	$D$ , м/с	$m_c$ , г	Результат
$8C_2H_2 + O_2$	0.35	Не измер.	Не измер.	Кластеры — ветви с шариками 15 ÷ 50 нм, фуллерены 150 ÷ 800 нм
	0.125	—//—	0.5068	Кластеры 30 ÷ 60 нм, фуллерены 220, 290, 430, 1000 нм, кубик 720 × 830 нм
	0.122	—//—	Не измер.	Кластеры 30 ÷ 60 нм, фуллерены 230, 400, 450, 1200, 1800 нм
	0.25	—//—	1.4626	Кластеры 30 ÷ 70 нм
	0.37	1 163 ÷ 1 136	2.5991	Кластеры — ветви
	0.056	95	0.17	Раздельные шарики 25 ÷ 60 и 90 нм
	0.525	2 381 ÷ 2 272	3.862	Кластеры — ветви с шариками 25 ÷ 45 нм, отдельные шарики 60 нм
$3C_2H_2 + O_2$	0.50	2 380 ÷ 2 325	2.57	Кластеры — гроздь с шариками 15 ÷ 80 нм
	0.25	2 222	0.644	Кластеры — купола 30 ÷ 100 нм
	0.1	2 174 ÷ 2 128	0.146	Шарики 30 ÷ 160 нм
	0.06	<500	0.16	Шарики на спеченной структуре
$3C_2H_2 + O_2$ ( $\delta = 12$ мм)	0.405	1 923 ÷ 1 515	Не измер.	Кластеры — ветви с шариками 15 ÷ 45 нм, фуллерены 400 и 950 нм
	0.22	1 754 ÷ 1 449	—//—	Кластеры — ветви с шариками 15 ÷ 45 нм
	0.11	1 315 ÷ 8 42	—//—	Кластеры — ветви с шариками 15 ÷ 45 нм
	0.11	1 315 ÷ 8 42	—	Кластеры — пена 30 ÷ 60 нм, фуллерен 570 нм и частица 750 × 1 500 нм
	0.28	1 471 ÷ 1 429	Не измер.	Кластеры — пена 20 ÷ 60 нм
	0.28	1 471 ÷ 1 429	—	Кластеры — пена 25 ÷ 50 нм, фуллерены 1 200 и 1 650 нм

2200 м/с до 750 ÷ 1300 м/с. В каналах с «толстыми» (толщина больше стехиометрической) пленками возможно многократное прохождение детонации после заполнения канала окислителем. Оказалось, что сажеобразование слабо выражено даже в «толстых» пленках, поскольку несмотря на переобогащение системы горючим, реакция протекает с поверхности по стехиометрическому соотношению. При этом избыточное жидкое горючее, поступившее в объем в виде микрокапель, в реакции не участвует, а лишь ускоряет охлаждение продуктов реакции.

### ВЫВОДЫ

Представлены расчетные и экспериментальные данные о конденсации углерода в волнах горения и детонации газовых топливно-

кислородных и топливно-воздушных смесей в широком диапазоне начальных давлений и концентраций ацетилен в смеси.

Обнаружено большое многообразие как режимов распространения волны по смеси, так и структур получаемых при конденсации углеродных частиц.

Обнаружена «задержка» конденсации углерода относительно расчетной концентрации, начиная с которой условиями равновесия допускается существование различных фаз в продуктах реакции. Результаты измерения скорости детонации, давления и свечения указывают на наличие конденсации углерода не только в зоне реакции, но и за поверхностью Чепмена — Жуге.

Установлено, что количество конденсированного углерода зависит от типа процесса

распространения, при этом детонация характеризуется минимальным «выходом» конденсата. Конденсация углерода возрастает при переходе к богатым (по углеводородному горючему) составам смесей, а также с ростом давления.

При детонации в пористой среде относительная масса сажи (масса сажи, отнесенная к начальной массе газа в порах) примерно в два раза меньше, чем в трубе без шариков.

В дефлаграционных режимах сажа получается скрепленной и монолитной, в опытах с детонационными скоростями — рассыпчатой.

Размеры углеродных частиц при горении оказываются больше, чем при детонации.

Частицы сконденсированного углерода в большинстве опытов представляют собой кластерную структуру, на конце ветвистых образований находятся частицы диаметром  $15 \div 50$  нм. Сажа со структурой, похожей на гроздь, состоит из сравнительно крупных частиц размером  $30 \div 100$  нм.

При детонации в пористой среде размер углеродных частиц  $d = 15 \div 45$  нм меньше, чем при детонации в трубе без пористой среды, в некоторых опытах образуются отдельные крупные фуллерены —  $d = 150, 400$  и  $950$  нм.

Сажеобразование в гетерогенных системах с конденсированным горючим незначительное (даже в «толстых» пленках, где реакция протекает с поверхности пленки по стехиометрическому соотношению) и гораздо слабее, чем в газах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. Фуллерены. М.: Изд-во «Экзамен», 2004.
2. Васильев А. А., Валишев А. И., Васильев В. А., Панфилова Л. В. Характеристики горения и детонации гидразина и его метилпроизводных // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 3. С. 81–96.
3. Breton J. Recherches sur la detonation des melanges gazeux // Theses Faculte des Sciences. Univ. Nancy, 1936.
4. Ершов А. П., Куперштох А. Л. Образование фрактальных структур при взрыве // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 2. С. 111–117.
5. Knystautas R., Guirao C., Lee J. H., Sulmistras A. Measurement of cell size in hydrocarbon-air mixtures and predictions of critical tube diameter, critical initiation energy and detonation limits // Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonations / I. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim, R. I. Soloukhin (Eds). N.-Y., 1983. P. 23–37. (Progress in Astronautics and Aeronautics; V. 94).
6. Bull D. C., Elsworth J. E., Shuff P. J., Metcalfe E. Detonation cell structures in fuel-air mixtures // Combust. Flame. 1982. V. 45, N 1. P. 7–22.
7. Knystautas R., Lee J. H., Guirao C. M. The critical tube diameter for detonation failure in hydrocarbon-air mixtures // Combust. Flame. 1982. V. 48. P. 63–83.
8. Vasil'ev A. A. Cell size as the main geometric parameter of multifront detonation wave // J. Propulsion and Power. 2006. V. 22, N 6. P. 1245–1260.

*Поступила в редакцию 20/VII 2007 г.*