

**ЗОНА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ  
В ОДНОМЕРНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЕ В ГАЗЕ**

*Р. И. Солоухин*  
(Новосибирск)

**ВВЕДЕНИЕ**

Найденное из эксперимента распределение плотности, давления или температуры в зоне химической реакции за фронтом ударной волны в принципе дает возможность получить важную информацию о фундаментальных характеристиках высокотемпературных химических реакций. Однако использование процессов детонации для исследования экзотермических реакций существенно ограничено влиянием так называемых «спиновых» эффектов, следствием которых являются деформация ударного фронта и появление сложной трехмерной зоны реакции. В опытах Д. Р. Уайта [1, 2] была найдена возможность химико-кинетических исследований в проходящих волнах как в режиме нестационарных ударных волн в секции с двухмерным соплом, так и в экспериментах с сильно разбавленными смесями. В том и другом случаях течение газа существенно отличается и от самоподдерживающегося режима детонации.

В описываемых ниже опытах проводилось количественное исследование оптическими методами как «поддерживаемых» стационарных ударных волн, так и вполне самоподдерживающихся волн детонации. Во втором случае для получения одномерного квазистационарного режима детонации производился предварительный нагрев смеси до температуры 650—850° К с помощью ударной волны [3]. Помимо самостоятельного интереса в изучении гидродинамической структуры зоны экзотермической реакции, рассматриваемые опыты интересны тем, что они позволяют также провести сравнение полученных данных о кинетике реакции с аналогичными измерениями в отраженных ударных волнах.

**МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА**

В опытах использовалась латунная ударная труба сечением 3,5×1,5 см и длиной 180 см. Для измерений давления применялись импульсные пьезодатчики, изготовленные из керамики титаната бария, с диаметром пьезоэлемента 1 мм. Визуализация процесса производилась с применением шлирен-метода, а измерение плотности — методом оптической интерферометрии. В обоих методах источником света служила импульсная лампа.

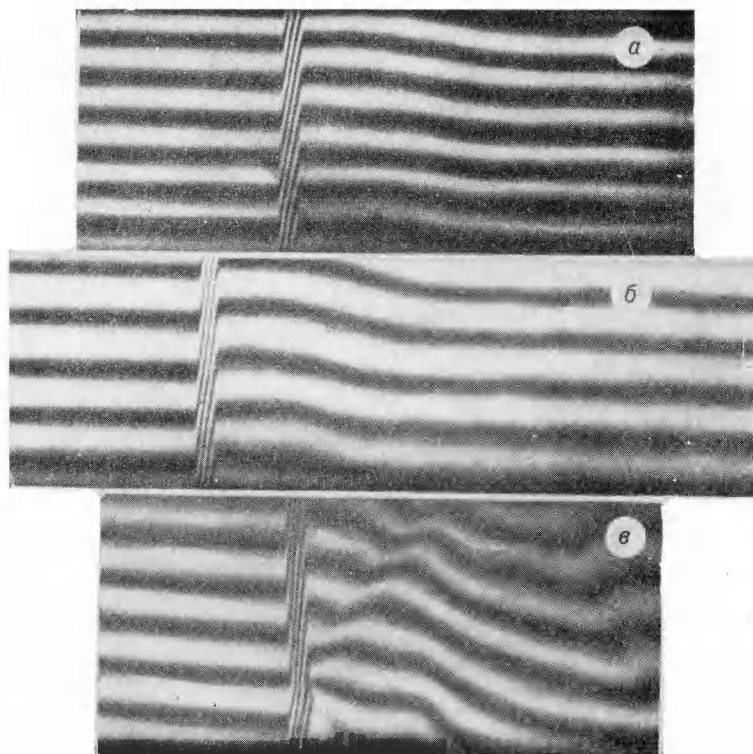


Рис. 1. Интерферограммы зоны реакции за фронтом ударных волн  
в водородо-кислородных смесях  $x\text{H}_2 + (1-x)\text{O}_2$ :  
а)  $x=0,95$ ; б)  $x=0,9$ ; в)  $x=0,85$ ;  
Начальное давление смеси  $0,07$  атм.

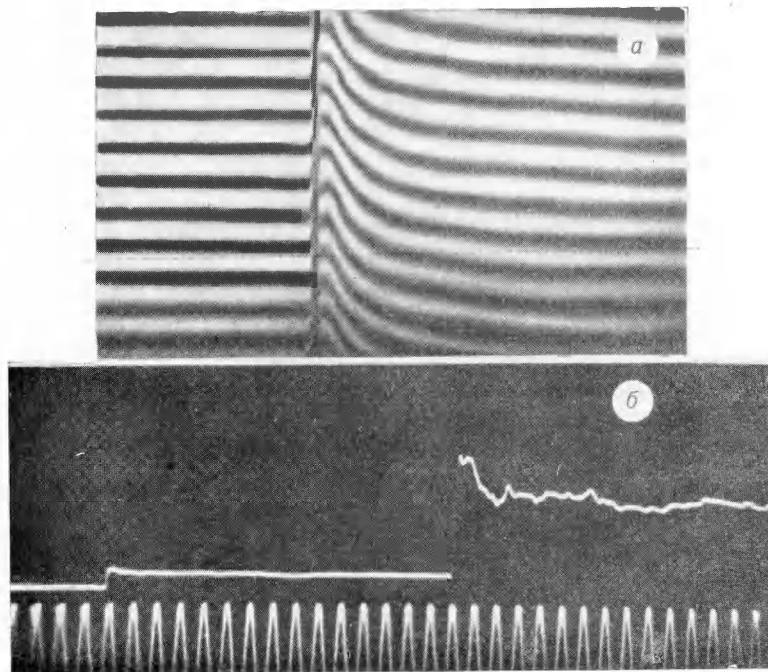


Рис. 6. Интерферограмма (а) и запись давления (б) одномерной детонации в газе, предварительно нагретом ударной волной. Смесь  $0,9\text{Ar} + 0,1(\text{H}_2 + \text{O}_2)$ . Метки времени 10 мксек.

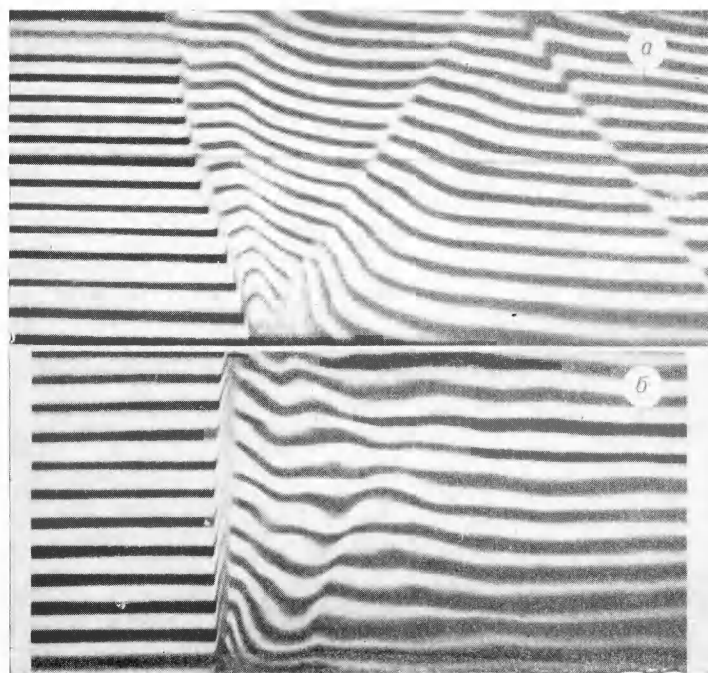


Рис. 7. Неоднородная волна в предварительно нагретой водородо-кислородной смеси (а) и самоподдерживающаяся детонация в смеси  $0,9\text{Ar} + 0,1(\text{CH}_4 + 2\text{O}_2)$  (б).

Наиболее эффективным способом получения «моментальных» снимков интерференционной картины стационарного движущегося ударного фронта следует считать съемку «методом компенсации». В этом методе используется фоторегистратор в комбинации с импульсной лампой в качестве источника света достаточно большой длительности. Скорость движения пленки подбирается в точности равной по величине и направлению скорости стационарно движущегося изображения исследуемого процесса. Экспозиция «покоящегося» изображения на пленку осуществляется через щель, перпендикулярную оси трубы, причем качество воспроизведения картины в этом методе не зависит ни от ширины щели, ни от продолжительности свечения источника освещения. Еще одно преимущество такого метода состоит в том, что он позволяет регистрировать достаточно протяженные объекты через узкие стеклянные окна камеры, которые могут быть обработаны с высокой точностью.

### ЗОНА РЕАКЦИИ В ПРОХОДЯЩЕЙ ВОЛНЕ

Эксперименты этой серии проводились в ударной трубе постоянного сечения. Метод обработки данных был аналогичен [2]. Основная цель опытов с проходящими ударными волнами заключалась в сравнении данных о задержках воспламенения с измерениями периода индукции в отраженных волнах [3, 4]. В опытах использовались водородо-кислородные и метано-кислородные смеси, разбавленные аргоном.

На рис. 1 показаны интерферограммы процесса в водородо-кислородных смесях при различных степенях разбавления. Использовался монохроматический источник света, поэтому для непосредственного отсчета скачка плотности во фронте волны плоскость фронта была повернута на угол  $15^\circ$  к направлению светового потока установки. Из приведенных снимков видно, что для концентраций водорода до 5% в эквимолярной смеси наблюдается вполне четкая квазистационарная зона реакции с характерным периодом индукции. Появление «спиновых» эффектов наблюдается лишь в более концентрированных смесях (см. рис. 1, в). Измеренный в индукционной области скачок плотности соответствует расчетной величине для ударной волны, распространяющейся в инертной среде. Соответствующее сопоставление опытных и расчетных данных для смеси  $0,95 \text{ Ar} + 0,05 (\text{H}_2 + \text{O}_2)$  приведено на рис. 2.

Уменьшение плотности, связанное с выделением тепла в процессе реакции, можно приближенно найти путем оценки отклонения скорости волны от величины «идеальной скорости детонации»:

$$D_*^2 = 2Q(\bar{\gamma}^2 - 1), \quad (1)$$

где  $Q$  — тепловой эффект реакции.

В соответствии с простейшей теорией распространения сильных ударных волн с выделением тепловой энергии за фронтом скачок плотности в стационарной волне можно приближенно получить из ударной

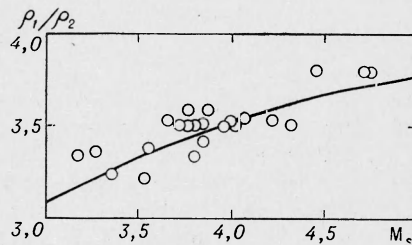


Рис. 2. Расчетные и опытные данные о плотности газа в зоне индукции в смеси  $0,95 \text{ Ar} + 0,05 (\text{H}_2 + \text{O}_2)$ .

адиабаты, пренебрегая давлением и энергией перед фронтом ( $D$  — скорость волны):

$$\frac{2Q}{D^2} = \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} - 1\right). \quad (2)$$

Зависимость  $\frac{\rho_1}{\rho_2}$  от  $\frac{2Q}{D^2}$  для случая  $\bar{\gamma} = 1,6$ , соответствующего смеси  $0,9 \text{ Ar} + 0,1 (\text{H}_2 + \text{O}_2)$ , показана на рис. 3. Для сравнения приведена кривая, соответствующая  $\gamma = 1,4$ . Вершина параболы определяет значение плотности для режима «идеальной детонации», определяемого формулой (1). При увеличении скорости ударной волны скачок плотности растет, имея пределом величину  $\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}$ . Заштрихованная область на рис. 3 обозначает пределы изменения параметров ударных волн для описываемых экспериментов в смеси  $0,9 \text{ Ar} + 0,1 (\text{H}_2 + \text{O}_2)$ , для которой  $D_* \approx 1000 \text{ м/сек}$ .

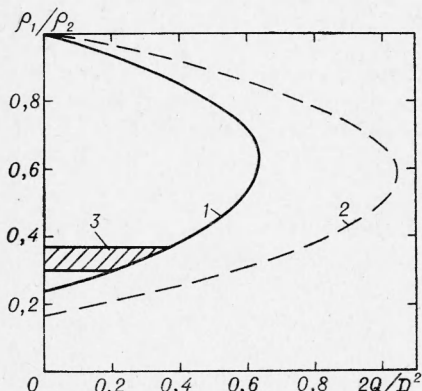


Рис. 3. Зависимость скачка плотности в ударной волне с экзотермической реакцией за фронтом от числа Маха волны:

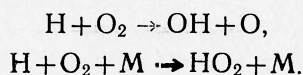
1 —  $\bar{\gamma} = 1,6$ ; 2 —  $\gamma = 1,4$ ; 3 — область изменения плотности в зоне реакции.

Измеренное в опытах понижение плотности в зоне реакции хорошо согласуется с проведенной оценкой пределов ее изменения. Если скорость получаемых ударных волн значительно превосходит величину  $D_*$ , возникает ряд трудностей в регистрации зоны реакции, так как изменение плотности становится очень малым. Таким образом, если нижний предел в скорости ударных волн в подобного рода эксперименте определяется величиной температуры самовоспламенения газа с достаточно малыми задержками, то верхний предел в скоростях также существует и определяется чувствительностью аппаратуры к регистрации изменения плотности в зоне реакции.

Результаты измерений периода индукции в водородо-кислородных смесях (5 и 10% эквимолярной смеси в аргоне) показаны на рис. 4, 1. Эти данные хорошо согласуются с нашими измерениями в отраженных ударных волнах в разбавленных смесях [3] и вполне соответствуют измерениям [2]. Однако константа скорости реакции для неразбавленной смеси, найденная экспериментально методом ударных волн [5] и соответствующая данным низкотемпературных исследований, несколько выше, чем в разбавленной смеси. Для сравнения на рис. 4 приведена теоретическая зависимость, полученная для разбавленной смеси:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{10^8 p}{\sqrt{T}} \left[ \exp\left(-\frac{18000}{RT}\right) - \frac{10^{-4} p_*}{T} \right] \frac{1}{\ln 10^5},$$

где  $p_*$  и  $p$  — давление газа и парциальное давление смеси соответственно, мм рт. ст. В проведенном расчете учитывались лишь две «конкурирующие» реакции (давление газа 2 атм):



Отличие от данных для неразбавленной смеси наблюдается лишь при высоких температурах, что может быть связано с кинетическим влиянием атомов аргона на элементарные реакции процесса воспламенения.

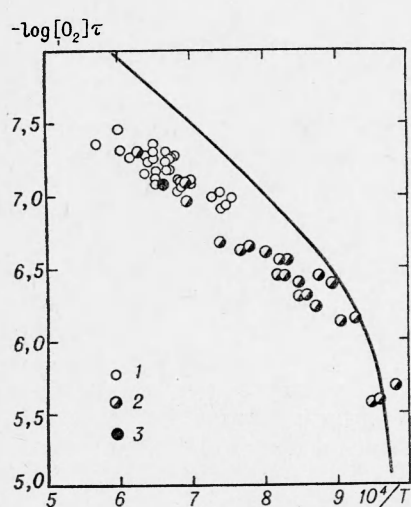


Рис. 4. Данные о задержках воспламенения в водородо-кислородных смесях, разбавленных аргоном:

1 — измерение в проходящих волнах; 2 — метод отраженной волны; 3 — детонация с периодическими пульсациями во фронте [3].

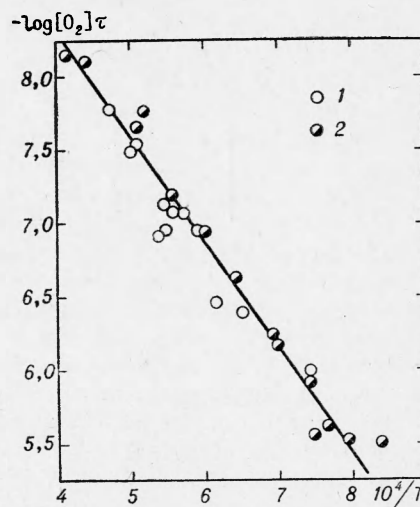
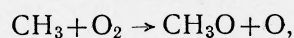


Рис. 5. Данные о задержках воспламенения в смеси 0,9Ar+0,1(CH<sub>4</sub>+2O<sub>2</sub>):

1 — измерение в проходящих волнах; 2 — метод отраженной волны.

Данные о задержках воспламенения в метане (рис. 5) также хорошо согласуются с опытами в отраженных волнах [4]. Энергия активации процесса составляет  $33 \pm 1,5$  ккал/моль, в то время как качественный характер развития процесса напоминает реакцию водорода с кислородом. В соответствии с предположением [4] здесь также может существовать механизм сплошь разветвленных цепей, например:



который может определять ход реакции воспламенения при высокой температуре. Активационный «барьер» этой реакции должен быть выше, чем в системе водород—кислород, так как связь R—O примерно на 10 ккал/моль слабее, чем H—O (ср.  $\epsilon_{\text{акт}} = 18000$  ккал/моль для реакции водород—кислород).

Таким образом, как важный результат опытов с проходящими волнами следует отметить, что данный метод позволяет получать вполне стабильные данные и он может быть усовершенствован в дальнейшем, если к интерферометрическим исследованиям в сильно «перешагнутых» волнах будет добавлена непрерывная регистрация состава газа в зоне реакции.

#### ОДНОМЕРНАЯ ДЕТОНАЦИЯ

Р. А. Стреловым [6] было показано, что с применением техники отраженных волн можно получить весьма однородный и одномерный режим инициирования детонации. Однако обнаруженные в этом процессе методом «следов» поперечные волны послужили поводом отнести этот



вид детонации к «спиновому» режиму [7]. В опытах [3] также можно было наблюдать слабые поперечные волны за фронтом детонации в газе, нагретом ударной волной. Однако записи давления процесса свидетельствовали о вполне плавном изменении давления за фронтом — от его значения для одномерной волны в «инертном» газе («химпик») до детонационного давления. Поэтому для более детального исследования зоны реакции в этом самоподдерживающемся процессе было целесообразно провести независимые измерения плотности за фронтом волны. Интерферограмма, полученная «методом компенсации», и осциллограмма давления приведены на рис. 6. Из интерферограммы хорошо видно, что фронт волны является плоским, а скачок плотности вблизи фронта соответствует ударному переходу без какой-либо химической реакции. Период индукции, регистрируемый в виде протяженной однородной зоны за фронтом, не так четко определен здесь, как на снимках рис. 4, из-за его небольшой продолжительности. Однако область тепловыделения достаточно регулярна и близка к одномерной. К этому же выводу приводят и измерения давления процесса.

Сопоставление расчетных и опытных данных вполне однозначно свидетельствует о том, что в данном случае регистрируется зона химической реакции. Падение давления за ударным фронтом в ходе реакции можно оценить следующим образом: в самоподдерживающейся волне детонации скачок плотности слабо зависит от начальной температуры среды, т. е. от числа Маха волны  $M_1$ . Поэтому общую тенденцию изменения с числом Маха детонационной волны соотношения между давлением в ударной волне  $p_{уд}$  и «детонационным» давлением  $p_D$  можно выразить следующей приближенной формулой:

$$\frac{p_D}{p_{уд}} \approx \frac{\gamma + 1 + \gamma M_1^2}{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}$$

Если при комнатной температуре  $\frac{p_{уд}}{p_D} \approx 1,8$ , то при повышении температуры перед фронтом, например, до  $800^\circ \text{K}$  приведет к  $\frac{p_{уд}}{p_D} \approx 1,5$ . Следовательно, снижение давления в зоне реакции составит около  $\frac{\Delta p}{p_{уд}} \approx 30\%$ .

Примерно 15% оставшегося давления будет «потеряно» в волне разрежения, следующей за фронтом. Эту оценку можно получить из условия полного торможения газа на конце трубы ( $u = u$ , где  $u$  — скорость газа за падающей волной):

$$\begin{aligned} \frac{p_D}{p_R} &= \left( \frac{T_D}{T_R} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \left( 1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot \frac{u_D^2 - u_R^2}{c_R^2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \approx \\ &\approx 1 + \gamma \frac{\Delta u}{c_R} = 1,15, \end{aligned}$$

где индекс  $D$  относится к концу зоны реакции, а  $R$  — к концу волны разрежения (остановка газа).

Профили давления и плотности (см. рис. 6) хорошо согласуются с данной оценкой. Например, максимальная плотность за фронтом детонации  $\frac{p_{уд}}{p_1} = 2,9$  в пределах точности эксперимента совпадает с вычисленной в предположении об отсутствии реакции, а наименьшее значение

$\frac{\rho_D}{\rho_1} \simeq 1,7$  близко к детонационному. Уменьшение плотности в волне разрежения невелико, и его можно оценить для данного случая по формуле:

$$\frac{\rho_R}{\rho_D} \simeq 1 - \frac{\Delta u}{c_R} \simeq 0,9.$$

Используя данные по кинетике, представленные на рис. 4, можно получить следующую величину периода индукции для условий волны детонации:  $\tau \sim 4 \cdot 10^{-6}$  сек ( $T_{уд} \sim 1950^\circ \text{K}$ ). Эта величина вполне соответствует длине зоны индукции, определенной по интерферограмме (2 мм, т. е.  $\tau_{эксн} \sim 5 \cdot 10^{-6}$  сек, см. рис. 6). Поэтому кинетические данные предыдущего раздела также хорошо согласуются с газодинамической схемой одномерной детонации.

Необходимо отметить, что существование одномерного режима зависит от однородности процесса самовоспламенения за отраженной волной. В некоторых случаях при тех же условиях опытов можно было наблюдать трехмерные волны. Интерферограмма одной из таких волн показана на рис. 7, а. Попытки получить одномерную детонацию в метано-кислородных смесях, разбавленных аргоном, оказались безуспешными: в зоне реакции возникают возмущения, подобно картине на рис. 7, б.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Возможность получения одномерных ударных волн с регулярной зоной экзотермической реакции за фронтом, несомненно, интересна для химических исследований. Однако вопрос об устойчивости таких волн остается пока открытым, и мы не можем рассматривать приведенные выше данные как обоснование устойчивости таких процессов. Их следует скорее рассматривать как некоторое исключение из общего случая неустойчивого горения в детонационных волнах.

Сравнивая интерферограммы рис. 6 и 7, б, полученные примерно в одинаковых термических условиях, можно убедиться в том, что кинетика реакции существенно влияет на устойчивость течения: «ламинарный» механизм реакции наблюдается лишь в смеси с невысокой энергией активации (водород с кислородом). Предварительный нагрев газа перед фронтом приводит к снижению числа Маха волны, что, в свою очередь, ведет к сужению пределов флуктуации давления (от  $p_{уд}$  до  $p_D$ ) за детонационным фронтом, определяющих флуктуации температуры и  $\tau_{инд}$  в зоне реакции [8]. Связь флуктуаций  $\tau$  с термодинамическими параметрами потока является главным источником гидродинамической неустойчивости детонации в газах, поэтому сравнение количественных данных о величине эффективной энергии активации индукционного периода  $\varepsilon_{акт}$ , приведенных на рис. 4 и 5, с критериальной оценкой К. И. Щелкина особенно интересно для условий рассматриваемых опытов:

$$K = \frac{\varepsilon_{акт}}{RT} \left[ 1 - \left( \frac{p_{уд}}{p_D} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \simeq 0,6 < 1.$$

Следовательно, для водородо-кислородной смеси получаем условие устойчивости процесса. Поскольку энергия активации метано-кислородной смеси почти вдвое больше, чем для смеси водорода с кислородом,



в этой смеси  $K \approx 1,1 > 1$ , что можно считать в принципе обоснованием неустойчивости процесса (см. рис. 7, б), реально наблюдаемой на опыте. Разумеется, данное сопоставление не следует рассматривать как полное количественное подтверждение очень интересной схемы оценки границ устойчивости, по К. И. Щелкину, так как в пределах этой схемы оценки проводятся по порядку величины. Тем не менее столь хорошее количественное согласие наглядно иллюстрирует возможность химико-кинетического анализа границ гидродинамической устойчивости фронта детонации в газе.

Поступила в редакцию  
10/V, 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. White and K. H. Cary. Phys. Fluids, 1963, **6**, 749.
2. D. R. White and G. E. Moore. Tenth Symposium (International) on Combustion, p. 785, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965.
3. Р. И. Солоухин. ПМТФ, 1964, 4, 42.
4. В. В. Воеводский и Р. И. Солоухин. Докл. АН СССР, 1965, 161, 1118.
5. V. V. Voevodsky and R. I. Soloukhin. Tenth Symposium (International) on Combustion, p. 279, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965.
6. R. A. Strehlow and H. B. Dyner. A I A A Journal, 1963, **1**, 58; see also: A I A A Journal, 1964, **2**, 784.
7. R. A. Strehlow and F. D. Fernandes. Combustion and Flame, 1965, **9**, 109.
8. К. И. Щелкин. ЖЭТФ, 1959, **36**, №2, 600.