

## Детонационная волна конденсации

А.В. Ерёмин, В.Е. Фортов

*В серии недавних работ авторов было обнаружено и детально исследовано новое физическое явление — образование детонационной волны при конденсации сильно пересыщенного углеродного пара. Суть явления заключается в том, что инициирующая ударная волна, распространяющаяся по экзотермическому углеродному соединению (например, недоокиси углерода  $C_3O_2$  или ацетилену  $C_2H_2$ ), в результате его быстрой диссоциации формирует сильно пересыщенный углеродный пар, при конденсации которого выделяется энергия, образующая и поддерживающая детонационную волну. Подробно описаны результаты экспериментальных исследований и их анализа на основе детальной кинетики и термодинамики происходящих процессов и одномерной теории детонации Зельдовича–Неймана–Дёринга. Обсуждены возможности практического использования обнаруженного явления.*

**Ключевые слова:** детонация, ударная волна, химическая конденсация, недоокись углерода, ацетилен, углерод, пересыщенный пар, наночастицы, кинетика, термодинамика

PACS numbers: 47.40.Rs, 64.70.fm, 82.60.–s

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.02.038936>

### Содержание

1. Введение (1131).
  2. Экспериментальное наблюдение формирования детонационной волны конденсации в недоокиси углерода (1134).
    - 2.1. Экзотермика пиролиза недоокиси углерода.
    - 2.2. Формирование детонационной волны конденсации.
    - 2.3. Термодинамика ударно-волнового пиролиза недоокиси углерода.
    - 2.4. Различные режимы формирования детонации.
  3. Детонационная волна конденсации в ацетилене (1141).
    - 3.1. Условия возникновения детонации в ацетилене.
    - 3.2. Особенности кинетики химической конденсации за ударными волнами.
    - 3.3. Энергетический баланс различных стадий пиролиза ацетилена.
  4. Перспективы практического использования детонационной волны конденсации (1147).
    - 4.1. Принципиальная схема энергетического цикла с использованием энергии конденсации ацетилена.
    - 4.2. О возможности промотирования детонационной волны конденсации в ацетилене с добавками метана.
    - 4.3. Перспективы разработки экологически чистого энергетического цикла на метане.
  5. Заключение (1150).
- Список литературы (1151).

### 1. Введение

Детонация — это сложнейшее физико-химическое явление, основанное на взаимодействии химических, термо-

динамических и газодинамических процессов. Впервые это явление было зарегистрировано и описано в конце XIX века рядом французских учёных (Бертло, Вьель [1], Малляр, Ле Шателье [2]) и почти одновременно — русским учёным Михельсоном [3]. Дальнейшее развитие теория детонации получила в работах Чепмена [4], Жуге [5], а позднее — Зельдовича [6], Неймана [7] и Дёринга [8].

Во второй половине XX века интерес к этому явлению сильно возрос как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Помимо множества оригинальных работ было опубликовано большое количество обзоров и монографий, отражающих развитие представлений об этом сложном явлении (см. [9–14]). В прикладных исследованиях, помимо изучения проблем безопасности, важность которых постоянно возрастает, в настоящее время проводятся чрезвычайно активные разработки по созданию детонационного двигателя, который мог бы быть более эффективным преобразователем энергии, чем обычные двигатели внутреннего сгорания [15–18]. И наконец, ещё одно весьма перспективное применение детонации — это синтез наноалмазов [19], а также синтез и обработка наночастиц других типов [20]. Поэтому наряду с углублённым исследованием разносторонних аспектов детонации (пересжатая и недосжатая, спиновая и галопирующая детонация и т.п.) весьма актуальной проблемой является поиск новых физических механизмов, способных инициировать детонацию, а также различных аналогов классической детонации, инициируемой экзотермическими химическими реакциями в горючих и взрывчатых веществах. В частности, недавно предсказано [21] и обнаружено [22] образование "световых детонационных волн", генерируемых воздействием лазерного излучения.

В работе [23] рассмотрен другой интересный аналог детонации — так называемый детонационный механизм

А.В. Ерёмин<sup>(а)</sup>, В.Е. Фортов

Объединённый институт высоких температур РАН,  
ул. Ижорская 13/19, 127412 Москва, Российская Федерация  
E-mail: <sup>(а)</sup>eremin@ijht.ru

Статья поступила 26 ноября 2020 г., после доработки 16 января 2021 г.

распространения нормальной фазы в сверхпроводниках с электрическим током, когда мощное джоулево энерговыделение генерирует ударную волну, во фронте которой происходят сжатие и необратимый разогрев вещества, разрушающий сверхпроводящее состояние.

Ещё одним весьма привлекательным механизмом инициирования детонации может являться процесс конденсации, сопровождающийся существенным выделением тепла. С практической точки зрения тепловыделение при конденсации может вносить определённый вклад в детонацию газообразных углеводородов, преобладающую в практике и природе, поскольку большинство этих процессов сопровождается образованием частиц конденсированного углерода [13, 24, 25]. С другой стороны, необходимо подчеркнуть, что при анализе процессов детонации углеводородных топлив почти всегда упускается из виду то, что процесс образования конденсированных частиц из газовой фазы, или, другими словами, конденсация, является экзотермическим процессом, который сопровождается значительным выделением тепла. В частности, хорошо известно, что теплота конденсации паров углерода в графит составляет около  $720 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Поэтому возникает естественный вопрос: какова роль этой энергии при детонации углеводородов? И кроме того, если эта энергия столь велика, то можно ли генерировать детонационную волну, поддерживаемую только тепловыделением конденсации?

Когда около 12 лет назад авторы настоящего обзора впервые задумались над этим вопросом, им казалось, что на первый взгляд ответ должен быть, скорее всего, отрицательным, поскольку процесс конденсации, в отличие от реакций воспламенения, не ускоряется с возрастанием температуры, отсутствуют разветвлённые цепные механизмы, а времена роста конденсированных частиц могут потребовать нескольких миллионов столкновений.

Анализ литературы тоже не вселял оптимизма. В частности, Лев Ландау описал скачок конденсации, возникающий при резком расширении и охлаждении пара в сверхзвуковой струе [26] (рис. 1). Но, как отметил Ландау, этот скачок при всём его формальном сходстве с детонационной волной не превращает сверхзвуковой поток в дозвуковой, т.е. энергия конденсации не пере-

даётся в поддержание скачка. На ударной адиабате (см. рис. 1) этот скачок соответствует участку А–О, обозначенному штриховой линией. Такие режимы течения принято называть "недожартой" или "слабой", т.е. неустойчивой, детонацией, в то время как участок устойчивой детонации лежит выше точки О. Другими словами, Ландау, описывая выделение тепла при конденсации, не рассматривал ситуацию, в которой выделение тепла инициирует и поддерживает ударную волну.

Другой корифей, много занимавшийся проблемами детонации и конденсации, — Яков Зельдович также близко подошёл к этой задаче, однако он тоже не рассмотрел возможность существования детонационной волны конденсации. Примечательно, что в то время, когда мы впервые заинтересовались этой проблемой, мы тесно сотрудничали с ещё одним классиком в области детонации и конденсации углеродных наночастиц за ударными волнами — Хайнцем Вагнером<sup>1</sup> из Геттингена, который рассказал нам, что много лет назад он обсуждал с Зельдовичем такую возможность, но они оба решили, что скорости тепловыделения при конденсации будут недостаточными для поддержания детонационной волны (рис. 2).

Более того, если рассматривать некий объём, наполненный пересыщенным паром, то невозможно сформулировать условия для распространения волны конденсации. Действительно, если в какой-то точке этого объёма возникнет спонтанная конденсация, то она может привести лишь к снижению давления, а возрастание температуры вследствие выделения теплоты конденсации в этой точке убавит степень пересыщения и, таким образом, замедлит скорость конденсации. Поэтому не возникает условий, требуемых для формирования и распространения детонационной волны, для которой необходимыми условиями являются повышение давления и увеличение скорости звука вследствие экзотермических реакций (в классической детонации — при окисления горючего газа).

Однако более внимательный анализ указанной проблемы позволил сформулировать условия возникновения детонационной волны конденсации. Основным условием является то, что пересыщенный пар должен образовываться в результате быстрых химических реакций разложения исходного газообразного вещества за фронтом ударной волны. Таким образом, ударная волна долж-

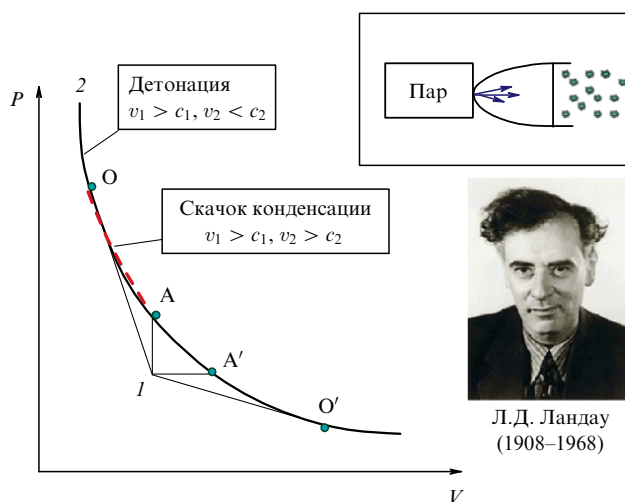


Рис. 1. Конденсационный скачок Ландау в сверхзвуковой струе пересыщенного пара [26].

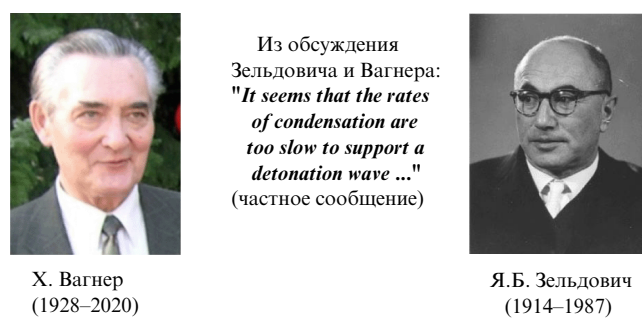
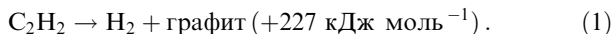


Рис. 2. Зельдович – Вагнер: "По-видимому, скорости тепловыделения при конденсации будут недостаточными для поддержания детонационной волны ..." (частное сообщение профессора Вагнера).

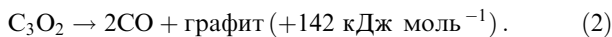
<sup>1</sup> Х. Вагнер скончался 29 июля 2020 г. в ходе подготовки настоящего обзора, и мы, авторы, посвящаем этот обзор его памяти.

на инициировать процессы образования сильно пересыщенного пара и его последующей немедленной конденсации, сопровождающиеся существенным выделением тепла. Такой набор процессов может быть назван, в отличие от хорошо известной "физической конденсации", *химической конденсацией*. Действительно, в такой ситуации процесс образования пара вследствие диссоциации исходных молекул будет экспоненциально ускоряться с возрастанием температуры, а последующие экзотермические рекомбинационные реакции конденсации обеспечат быстрое и интенсивное выделение тепла. Разумеется, исходное вещество должно быть экзотермическим, т.е. интегральный процесс его пиролиза и последующего образования конденсированной фазы должен иметь положительный тепловой баланс. Наиболее известным соединением такого типа является ацетилен. При пиролизе ацетилена образуются графитизированная сажа и молекулярный водород и выделяется значительное количество энергии:



Процесс детонации при саморазложении ацетилена впервые наблюдали ещё в конце XIX века Бергто и Ле Шателье [27] (рис. 3): измеренная скорость детонационной волны увеличивалась с  $1000 \text{ м с}^{-1}$  до  $1600 \text{ м с}^{-1}$  при возрастании давления перед волной от 10 до 30 атм. При этом авторы [27] подчёркивали, что для выяснения механизма формирования детонации необходимо рассматривать сочетание химических и термодинамических процессов. С тех пор детонация ацетилена, конечно, исследовалась многими авторами. Однако определить количественно вклад энергии конденсации в формирование детонационной волны в этом процессе оказалось весьма трудным из-за наличия большого числа сложных промежуточных реакций роста многоатомных углеводородов, предшествующих образованию конденсированных углеродных частиц. Тем не менее большая теплота конденсации паров углерода позволяет поставить вполне естественный вопрос о существенной роли этой энергии в формировании детонационной волны при саморазложении ацетилена.

Для того чтобы более наглядно и количественно точно определить роль энергии конденсации в формировании детонационной волны, авторами настоящего обзора было предложено использовать другое, достаточно уникальное вещество — недоокись углерода  $\text{C}_3\text{O}_2$ . Недоокись углерода представляет собой весьма нестабильное летучее соединение, и при нагревании до  $1400 - 1600 \text{ К}$  его молекулы быстро разлагаются на атом углерода и две молекулы  $\text{CO}$ . Образующийся при этом сильно пересыщенный углеродный пар начинает немедленно конденсироваться в кластеры и наночастицы. Термической распад недоокиси углерода в ударных волнах и последующее образование конденсированных углеродных наночастиц исследованы в работах [28–32]. Интегральный тепловой баланс процесса превращения недоокиси углерода в конденсированный углерод и  $\text{CO}$  тоже положительный, хотя и несколько ниже, чем у ацетилена [29]:

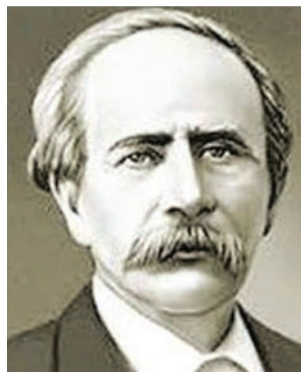


Однако принципиальное отличие процесса конденсации при пиролизе недоокиси углерода от процесса конденсации при пиролизе любых углеводородов состоит в том, что атомы и кластеры углерода являются непосредствен-

ными продуктами её диссоциации, в то время как при пиролизе углеводородов формирование конденсированных углеродных наночастиц, как указывалось выше, идёт путём последовательного роста полиуглеводородных радикалов с уменьшением содержания атомов водорода. Другой важнейшей особенностью пиролиза недоокиси углерода является то, что лимитирующей стадией ("узким горлом") всего процесса, вплоть до образования конденсированных частиц, является реакция образования паров углерода, скорость которой экспоненциально возрастает с увеличением температуры [28].

При этом, как известно из работ [33–35], при температурах  $1800 - 2500 \text{ К}$  и давлениях  $3 - 30 \text{ бар}$  стадия роста кластеров до размеров  $10^3 - 10^4$  атомов, сопровождающаяся интенсивным тепловыделением, длится всего около  $1 - 10 \text{ мкс}$ .

Таким образом, анализ данных по саморазложению ацетилена и ударно-волновому пиролизу недоокиси углерода создавал вполне определённые предпосылки для возможности существования принципиально новой фор-



Пьер Эжен Марселен Бергто (Pierre Eugène Marcellin Berthelot) (1827–1907) — французский физико-химик и химик-органик, историк науки, иностранный член-корреспондент Петербургской академии наук (1876 г.).



Анри Луи Ле Шателье (Henri Louis Le Chatelier) (1850–1936) — французский физик и химик, иностранный член-корреспондент Петербургской академии наук (1913 г.), иностранный почётный член АН СССР (1926 г.).

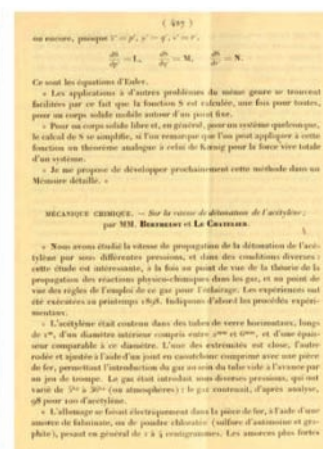
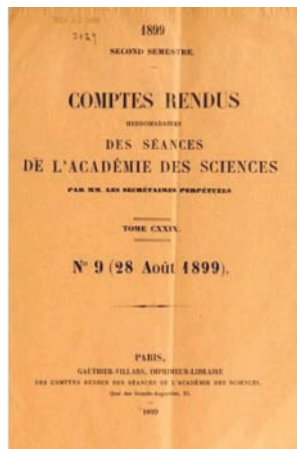


Рис. 3. Титульный лист 9-го выпуска 129 тома еженедельных отчётов (*Comptes Rendus Hebdomadaires des séances de l'académie des science par secretaires perpetuels*) о заседаниях Академии наук Франции (28 августа 1899 г.) и 427-я страница этого тома, на которой начинается статья [27] Бергто и Ле Шателье "Sur le vitesse de détonation de

мы детонации — детонационной волны конденсации. Разумеется, это потребовало постановки целой серии специальных исследований.

## 2. Экспериментальное наблюдение формирования детонационной волны конденсации в недоокиси углерода

### 2.1. Экзотермика пиролиза недоокиси углерода

В первой серии исследований, направленных на точное измерение тепловыделения конденсации углеродных наночастиц, эксперименты проводились в смесях, содержащих только 3 %  $C_3O_2$  в аргоне [36, 37]. Эксперименты проводились за отражёнными ударными волнами в ударной трубе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 80 мм с камерой высокого давления (КВД) длиной 2,5 м и камерой низкого давления (КНД) длиной 6,3 м. Исследуемые газовые смеси состояли из 3 %  $C_3O_2$  и 5 %  $CO_2$  в Ar.  $CO_2$  добавляли в смесь для увеличения чувствительности инфракрасной (ИК) термометрии, в том числе чтобы обеспечить возможность измерения температуры до начала образования частиц. Давление перед ударной волной варьировалось от 30 до 130 мбар. Начальные параметры смеси непосредственно за фронтом ударной волны определялись на основе измерения скорости ударной волны по сигналам пьезоэлектрических датчиков. Результирующие "замороженные" температуры ударно-нагретого газа за отражёнными ударными волнами  $T_5$  были определены на основе одномерной газодинамической теории и предположения о колебательно-вращательном равновесии и замороженных химических реакциях. В экспериментах значения  $T_5$  варьировались в диапазоне 1400–2200 К. Максимальное время измерений за отражённой ударной волной изменялось в зависимости от условий эксперимента от 800 мкс до 1000 мкс.

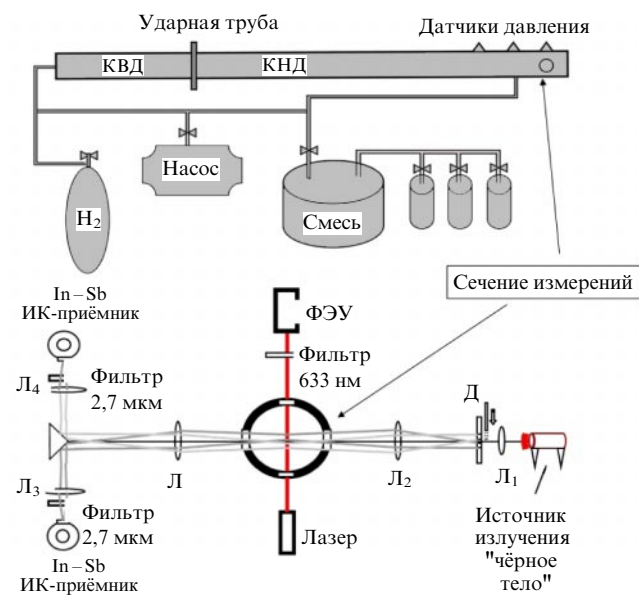


Рис. 4. Схема установки и измерений роста конденсированных углеродных наночастиц и температуры смеси при пиролизе недоокиси углерода за ударными волнами [37]. ФЭУ — фотоэлектронный умножитель,  $L_1$ – $L_4$  — линзы, Д — делительная пластинка.

На рисунке 4 представлена схема установки и диагностической аппаратуры. Измерения проводились в сечении на расстоянии 15 мм от торца ударной трубы. Регистрация образования и роста объёмной фракции конденсированных частиц проводилась посредством измерения экстинкции излучения He–Ne-лазера на длине волны 633 нм. Для измерения температуры использовался двухканальный обобщённый метод обращения спектральных линий [37, 38], основанный на одновременном измерении эмиссии и абсорбции в ИК-спектре на длине волны 2,7 мкм (соответствующей колебательной полосе поглощения  $CO_2(1, 0, 1)$ ). Временное разрешение системы регистрации составляло около 10 мкс. Временные профили сигналов излучения  $I_e(t)$  и поглощения+излучения  $I_a(t)$  регистрировались независимо на двух каналах осциллографа. Интенсивность проходящего через поглощающую среду света определяется по закону Ламберта–Бера, а корреляция между излучательной способностью и поглощением на любой длине волны — законом Кирхгофа для теплового излучения. Комбинация обоих этих соотношений определяет значение температуры исследуемой среды в следующем виде [38]:

$$T(t) = \frac{hv}{k_B} \left\{ \ln \left[ 1 + \left( \exp \left( \frac{hv}{k_B T_0} \right) - 1 \right) \times \left( 1 - \frac{I_a(t) - I_0}{I_e(t)} \right) \right] \right\}^{-1}, \quad (3)$$

где  $v = hc/\lambda$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $I_0$  — начальная интенсивность излучения эталонного источника. Такой метод применим только тогда, когда температура среды неизменна во всём наблюдаемом объёме и ослабление зондирующего излучения возникает только в результате поглощения (а не рассеяния). Первое условие выполняется в ударной трубе, если можно пренебречь граничными эффектами или осаждением холодных частиц на окнах. Второе условие может быть принято, если размеры частиц углерода находятся в пределах Рэлея, т.е. размер частиц намного меньше длины волны зондирующего света. С увеличением оптической плотности исследуемой смеси (т.е. при большой концентрации частиц) объём детектирования смещается в сторону окна детектирования, что, тем не менее, не имеет значения в однородной смеси. Однако во всех проведённых экспериментах выполнялись условия оптически тонкого слоя (т.е. поглощение составляло < 10 %).

Примеры полученных сигналов и определённых по ним временных профилей оптической плотности частиц и текущей температуры смеси приведены на рис. 5. Два верхних ряда осциллограмм представляют сигналы эмиссии, а также суммы эмиссии и абсорбции, по которым определялась температура смеси, следующие два ряда осциллограмм демонстрируют сигналы экстинкции на длинах волн 2,7 мкм и 633 нм, а осциллограммы в нижнем ряду представляют профили температуры смеси, определённые с помощью уравнения (3) по двум верхним осциллограммам. Сигнал экстинкции на длине волны 2,7 мкм определялся как разность эмиссионного и абсорбционно-эмиссионного сигналов на той же длине волны.

До начала экспериментов с недоокисью углерода для проверки метода измерения температуры была прове-



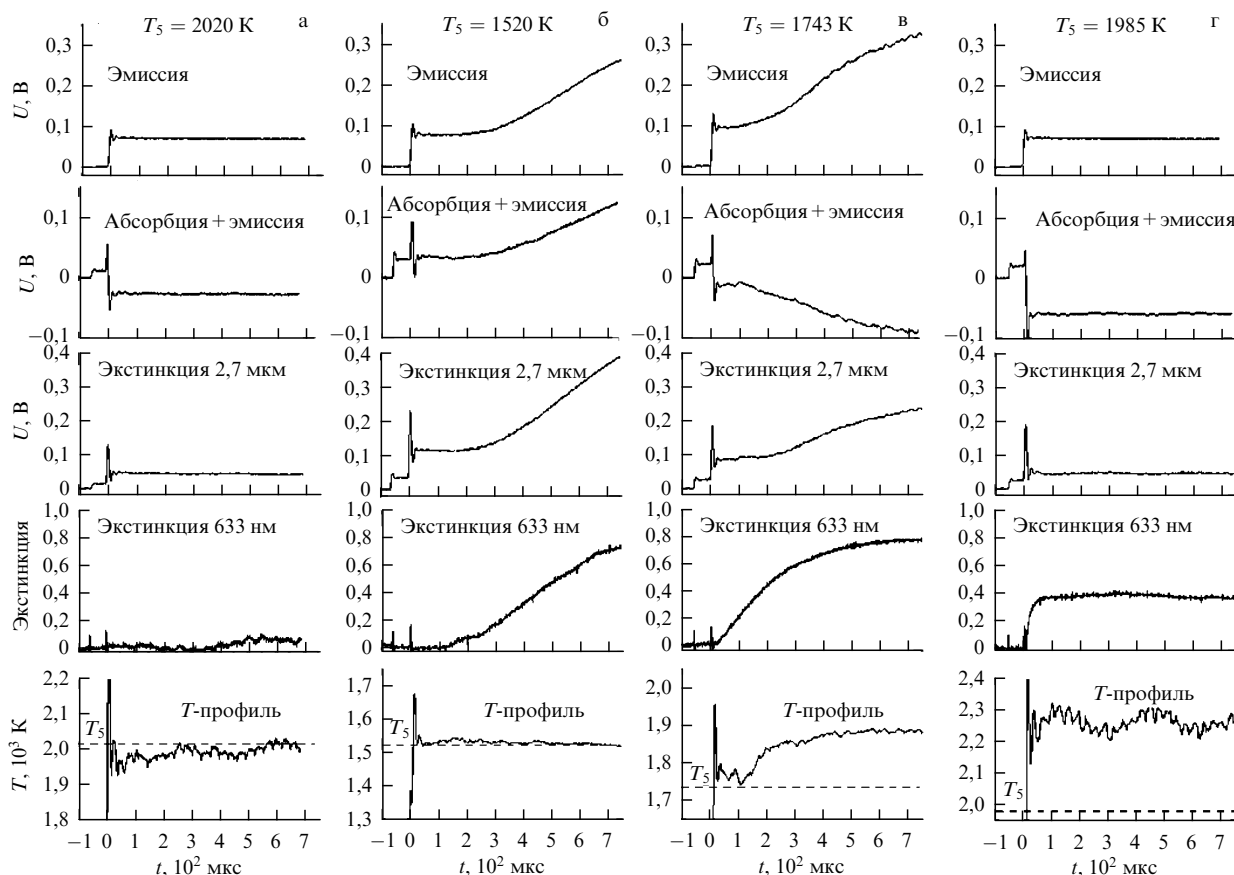


Рис. 5. Примеры зарегистрированных сигналов ( $U$  — напряжение), оценённые по ним временные профили экстинкции на длинах волн  $\lambda = 633$  нм и 2,7 мкм и температуры в смесях 5 %  $\text{CO}_2$  в Ar (а) и 3 %  $\text{C}_3\text{O}_2 + 5$  %  $\text{CO}_2$  в Ar (б–г) [36].

дена серия тестовых измерений в нереагирующих смесях, содержащих только 5 %  $\text{CO}_2$  в Ar (рис. 5а). Отлично видны отсутствие экстинкции и хорошее согласие между измеренной температурой и рассчитанной "замороженной" температурой  $T_5$  (штриховая линия на графиках в нижнем ряду рис. 5). Расчётная погрешность измерений температуры зависела от разницы между  $T_0$  и  $T_5$  и варьировалась от  $\sim 20$  К при  $T_5 \sim T_0$  до  $\sim 50$  К при  $|T_5 - T_0| \sim 300$  К. Измерения в реагирующих смесях (3 %  $\text{C}_3\text{O}_2 + 5$  %  $\text{CO}_2$  в Ar), представленные на рис. 5б–г, выполнены в диапазоне "замороженных" температур  $T_5 = 1400$ – $2200$  К (т.е. в диапазоне, где в предшествующих работах [33, 34] наблюдался максимум оптической плотности и размеров частиц).

При наиболее низкой температуре,  $T_5 = 1520$  К (рис. 5б), оба сигнала экстинкции возрастают после окончания времени индукции приблизительно в течение 300 мкс, что отражает образование частиц. Измеренная температура смеси хорошо согласуется с  $T_5$  и остаётся постоянной в течение 700 мкс. Таким образом, в этом случае ни разложение  $\text{C}_3\text{O}_2$ , ни образование частиц не вызывают заметных тепловых эффектов. При  $T_5 = 1743$  К (рис. 5в) сигналы экстинкции выглядят аналогично, но значения измеренной температуры близки к  $T_5$  только в течение первых 100 мкс после прохождения фронта ударной волны. Через  $\sim 150$  мкс температура повышается на  $\sim 150$  К синхронно со значительным увеличением экстинкции в видимом и инфракрасном диапазонах. При  $T_5 = 1985$  К (рис. 5г) сигналы экстинкции отражают быстрый рост частиц. При этом и измеренная температура

сразу показывает значения почти на 300 К выше, чем  $T_5$ . В течение дальнейшего времени эксперимента и экстинкция, и температура практически не изменяются, что свидетельствует об установлении равновесия в смеси.

Таким образом, эти предварительные эксперименты предоставили первые данные о существенном и достаточно быстром разогреве смеси, содержащей всего 3 %  $\text{C}_3\text{O}_2$ , которые принесли обнадеживающую информацию о возможности образования детонационной волны при конденсации паров углерода в данной системе. Здесь необходимо ещё раз подчеркнуть, что наиболее важное условие заключалось в том, что лимитирующей стадией всего процесса должна быть скорость образования паров углерода или (в случае углеводородов) активных радикалов, являющихся центрами последующей конденсации. Это принципиальное свойство химической конденсации обеспечивает экспоненциальное ускорение всего процесса с возрастанием температуры, что в свою очередь является необходимым условием возникновения и существования детонационной волны. Проведённые эксперименты позволяли выяснить выполнение этого важного условия. Полученные данные о временных профилях экстинкции предоставили информацию о скорости роста объёмной фракции конденсированной фазы  $f_V$ :

$$f_V = -\frac{\ln(I/I_0)}{\varepsilon l}, \quad (4)$$

где  $I$  и  $I_0$  — интенсивности падающего и прошедшего излучения соответственно,  $l$  — длина оптического пути (диаметр ударной трубы),  $\varepsilon$  — коэффициент экстинкции

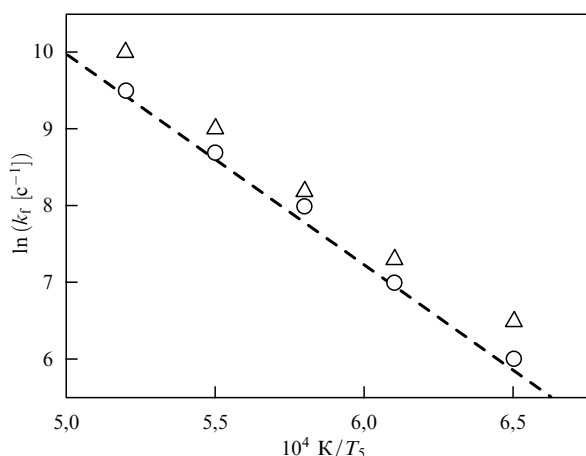


Рис. 6. Эффективные константы скорости роста частиц по измерениям экстинкции на 633 нм (кружки) и температуры (треугольники) [37]. Линия — константа скорости распада  $C_3O_2$ , определённая в работе [28].

углеродных наночастиц (для  $\lambda = 633$  нм  $\varepsilon = 5,1 \times 10^6$  м<sup>-1</sup> [39]). Константа скорости увеличения объёмной фракции конденсированной фазы  $k_f$  определялась экстраполяцией временных профилей поздних стадий роста частиц релаксационным уравнением:

$$\frac{df_V}{dt} = k_f(f_V^\infty - f_V). \quad (5)$$

Аналогично определялись константы скорости возрастания температуры смеси. На рисунке 6 данные о температурных зависимостях констант скорости роста частиц и температуры смеси [37] сопоставлены с данными о константе скорости распада  $C_3O_2$ , измеренной в [28]:

$$k_d = 2 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{10720 \text{ К}}{T}\right) [\text{см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}]. \quad (6)$$

Видно хорошее согласие этих зависимостей, что подтверждает выполнение основного условия химической конденсации об экспоненциальном увеличении скорости образования конденсированных частиц с возрастанием температуры.

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

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

## 2.2. Формирование детонационной волны конденсации

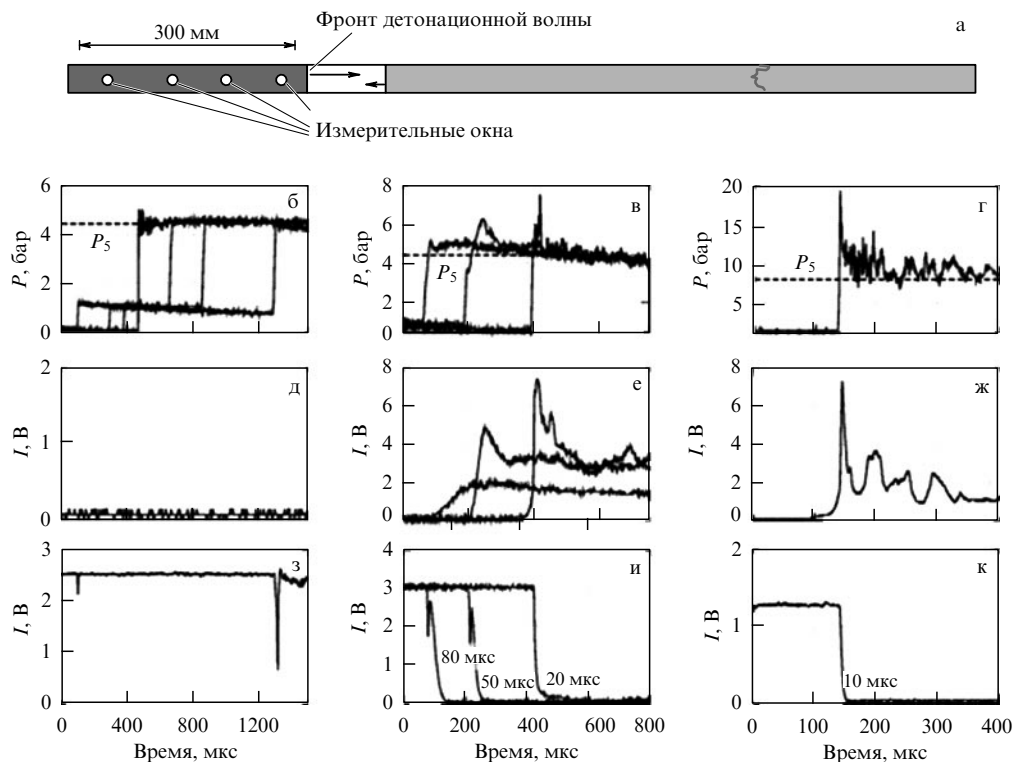
С целью выяснения взаимосвязи между ростом конденсированных частиц и выделением тепла за ударными волнами следующая серия экспериментов была прове-

дена в смесях, содержащих 10–30 %  $C_3O_2$  в Ag [40–43]. Температура и давление за отражённой ударной волной до химических превращений (так называемые замороженные параметры) находились в диапазоне 1400–2000 К и 4–9 бар. Фактическое давление и скорость ударной волны измерялись несколькими пьезодатчиками, установленными на расстояниях от 0 до 300 мм от торца ударной трубы. Кроме того, интенсивность излучения в диапазоне  $\lambda = 633 \pm 10$  нм и экстинкция лазерного луча, отображающая образование конденсированных частиц, регистрировались через различные наблюдательные окна. На рисунке 7 приведено несколько примеров экспериментальных сигналов. На рисунке 7б, д, з показано распространение ударной волны в смеси 10 %  $C_3O_2$  + 90 % Ag, когда замороженная температура за волной  $T_5 = 1390$  К, а измеренная скорость волны  $V_5 = 920$  м с<sup>-1</sup>. При такой относительно низкой температуре химические превращения  $C_3O_2$  во время измерений незначительны [29, 30] и ударная волна распространяется с постоянными скоростью и давлением, причём излучение и экстинкция отсутствуют, за исключением резкого шпирен-сигнала в момент прохождения фронта ударной волны.

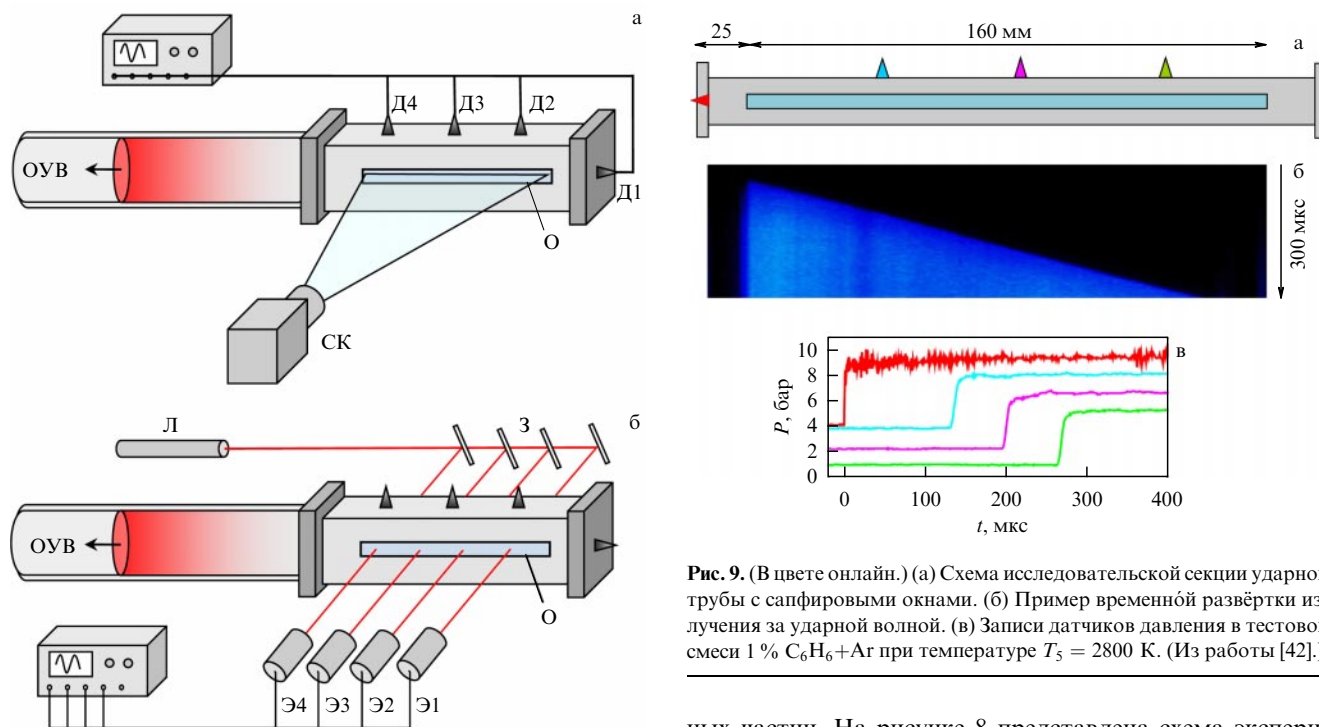
На рисунке 7в, е, и представлены экспериментальные графики, наблюдаемые в той же смеси 10 %  $C_3O_2$  + 90 % Ag, когда скорость отражённой ударной волны составила  $V_5 = 1040$  м с<sup>-1</sup>, а замороженная температура —  $T_5 = 1620$  К. При этой температуре процесс распада  $C_3O_2$  и образования углеродных частиц протекает достаточно эффективно и можно увидеть, что сразу после достижения расчётных значений давления за фронтом ударной волны,  $P_5 = 4,5$  бар (пунктирная линия), наблюдается дополнительное возрастание давления, которое достигает примерно 6 бар. Дальнейшее распространение ударной волны характеризуется заметным увеличением её скорости до  $V_{\text{exp}} = 1290$  м с<sup>-1</sup> и появлением резкого пика давления сразу за фронтом. Эти процессы сопровождаются нарастанием пиков излучения, свидетельствующих о существенном повышении температуры в узкой зоне за фронтом волны. Рисунок 7и демонстрирует рост экстинкции, отражающий образование конденсированных частиц. Очевидно, что процесс конденсации также ускоряется с распространением ударной волны.

В смесях, содержащих 20 %  $C_3O_2$  (рис. 7г, ж, к), наблюдалось значительно более интенсивное ускорение ударной волны — от  $V_5 = 1090$  м с<sup>-1</sup> до  $V_{\text{exp}} = 1490$  м с<sup>-1</sup>, сопровождающееся образованием резких пиков давления и излучения, а также скачкообразной конденсации. Надо отметить, что профили давления и излучения, показанные на рис. 7г, ж, довольно типичны для газовых детонационных волн [11, 13, 14].

Для следующих серий экспериментов, направленных на непрерывную регистрацию процесса распространения ударной волны, труба была оборудована специальной дополнительной секцией с двумя прямоугольными окнами из сапфира размером 160 × 5 мм, край которых располагался на расстоянии 25 мм от торца трубы. Через эти окна были зарегистрированы время-разрешённые изображения излучения за ударной волной в диапазоне 300–800 нм с использованием камеры с усиленной зарядовой связью (Intensified Charge-Coupled Device — ICCD) (StreakStar II, LaVision GmbH). Кроме того, через те же самые окна на различных расстояниях от торца трубы регистрировалась экстинкция лазерного излучения на  $\lambda = 633$  нм, отражающая формирование конденсирован-



**Рис. 7.** (а) Схема ударной трубы и измерительных окон, а также временные профили давления (б–г), излучения ( $I$  — интенсивность сигнала) при  $\lambda = 633$  нм (д–ж) и ослабления лазерного излучения (экстинкции) (з–к), измеренные за ударными волнами в смесях  $C_3O_2+Ar$  на расстояниях 70, 140 и 295 мм от торца ударной трубы. Смеси и замороженные температуры  $T_5$  за волной возле торца: (б, д, з) 10%  $C_3O_2+Ar$ ,  $T_5 = 1390$  К; (в, е, и) 10%  $C_3O_2+Ar$ ,  $T_5 = 1620$  К; (г, ж, к) 20%  $C_3O_2+Ar$ ,  $T_5 = 1440$  К. Характерные времена нарастания экстинкции [42] указаны на рис. и, к.

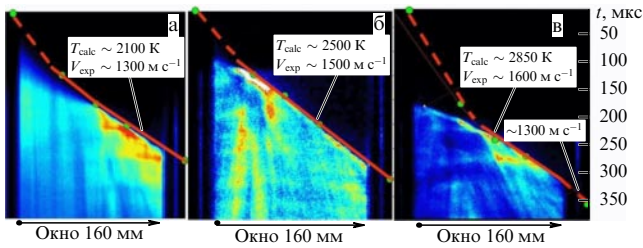


**Рис. 8.** (В цвете онлайн.) Схема (а) дополнительной секции ударной трубы и многоканальной диагностики формирования детонации за отражённой ударной волной (ОУВ) с помощью датчиков давления (Д1–Д4), временных развёрток излучения с использованием прямоугольных сапфировых окон (О) и ICCD-камеры (СК), а также (б) измерений лазерной экстинкции и собственного излучения потока с помощью непрерывного гелий-неонового лазера (Л), системы зеркал (З) и ФЭУ (Э1–Э4) [42].

**Рис. 9.** (В цвете онлайн.) (а) Схема исследовательской секции ударной трубы с сапфировыми окнами. (б) Пример временной развёртки излучения за ударной волной с помощью ICCD-камеры, а также датчиков давления в тестовом эксперименте в смеси 1%  $C_6H_6+Ar$  при температуре  $T_5 = 2800$  К. (Из работы [42].)

ных частиц. На рисунке 8 представлена схема экспериментальной установки и основных методов диагностики.

На рисунке 9 приведён пример записи развёртки излучения за ударной волной с помощью ICCD-камеры, а также датчиков давления в тестовом эксперименте в смеси 1%  $C_6H_6+Ar$  при температуре  $T_5 = 2800$  К. В этих условиях пиролиз бензола и образование углеродных наночастиц происходят очень быстро (в течение  $\sim 10$  мкс) и в дальнейшем никаких заметных тепловых

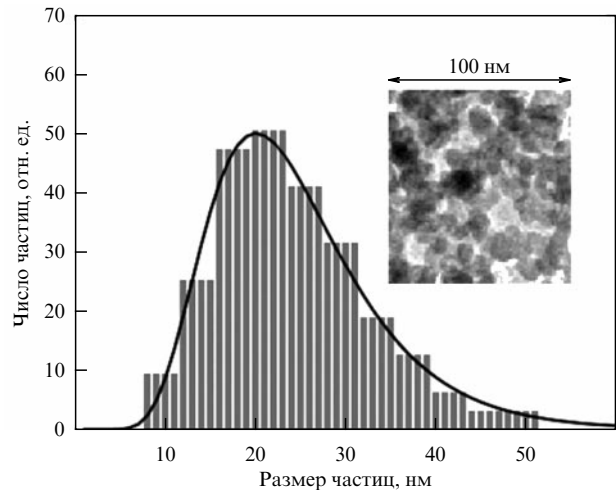


**Рис. 10.** (В цвете онлайн.) Временные развёртки интенсивности излучения за фронтом ударной волны в смесях, изначально содержащих различную долю  $C_3O_2$  в Ag: (а) 10 %  $C_3O_2$ ,  $T_5 = 1650$  К,  $V_5 = 1100$  м с $^{-1}$ ; (б) 20 %  $C_3O_2$ ,  $T_5 = 1530$  К,  $V_5 = 1050$  м с $^{-1}$ ; (в) 30 %  $C_3O_2$ ,  $T_5 = 1490$  К,  $V_5 = 1100$  м с $^{-1}$ . Начальное давление за фронтом отражённой ударной волны во всех опытах  $6 \pm 1$  атм [42]. Линии — траектории фронта ударной волны, построенные по показаниям датчиков давления (кружки).

эффектов не наблюдается. Поэтому хорошо видно, что волна распространяется с постоянной скоростью и поле излучения за ударной волной достаточно однородно.

Совершенно иначе выглядят записи ICCD-камеры в исследуемых смесях. На рисунке 10 показана временная развёртка интенсивности излучения за ударными волнами в смесях, первоначально содержащих 10, 20 и 30 %  $C_3O_2$  в аргоне. Замороженные температуры за фронтом отражённой ударной волны во всех случаях настолько низки, что излучение смеси перед процессами тепловыделения не могло быть зарегистрировано. В первом случае, в 10%-ной смеси, наблюдается наиболее яркая картина постепенного развития детонационно-подобной структуры — хорошо видно, как волна конденсации, сопровождающаяся излучением, настигает фронт ударной волны в области середины окна и ускоряет ударную волну от  $V_5 = 1050$  м с $^{-1}$  до 1300 м с $^{-1}$ . В смеси, содержащей 20 %  $C_3O_2$ , несмотря на меньшую замороженную температуру, волна конденсации настигает фронт ударной волны намного раньше, сразу вслед за этим на фронте формируется яркий пик излучения и затем наблюдается устойчивая скорость ударной волны  $\sim 1500$  м с $^{-1}$  (при начальном значении  $V_5 = 1025$  м с $^{-1}$ ).

В смеси с 30 %  $C_3O_2$  наблюдается наиболее удивительное поведение ударной волны — сначала она ускоряется до 1600 м с $^{-1}$  (от  $V_5 = 1100$  м с $^{-1}$ ), а затем замедляется до 1300 м с $^{-1}$ . Причина такого немоного поведения детонационной волны конденсации при увеличении интенсивности инициирующей ударной волны заключается в принципиальном отличии кинетики конденсации от кинетики процессов горения. С возрастанием температуры и её приближением к температурам фазового перехода (сублимации) формирующихся наночастиц эффективная скорость их конденсации неизбежно уменьшается и при определённых температурах становится меньше скорости их распада (дезинтеграции) [31, 44]. В соответствии с экспериментальными данными работы [31] о температурных зависимостях скоростей роста и распада углеродных наночастиц при пиролизе недокси углерода за ударными волнами скорость роста частиц начинает снижаться при температуре примерно 2000 К, а при температуре 3000 К начинается распад частиц. Поэтому, как только температура в зоне конденсации начинает приближаться к этим значениям, процесс неизбежно замедляется, что в свою очередь ведёт к ослаблению и затуханию детонационной волны.



**Рис. 11.** Распределение размеров наночастиц углерода, образовавшихся за ударной волной в смеси 20 %  $C_3O_2$ +Ag [41].

### 2.3. Термодинамика ударно-волнового пиролиза недокси углерода

Для того чтобы детально проанализировать термодинамику процессов конденсации в данных условиях, был проведён анализ образующихся углеродных наночастиц с помощью рентгеновской спектроскопии и электронной микроскопии. Результаты показали, что частицы состояли из чистого углерода, обладали структурой аморфного графита и имели вид сфер со средним размером  $\sim 15$ –30 нм (рис. 11).

Эти данные о конечных размерах образующихся наночастиц были использованы для анализа процессов тепловыделения в ходе наблюдаемого явления химической конденсации с учётом полученных данных о разогреве смеси при термическом разложении  $C_3O_2$  за ударными волнами [36, 37]. Численные расчёты кинетики диссоциации  $C_3O_2$  и последующей конденсации паров углерода с учётом энергетического баланса каждой реакции были выполнены с использованием следующей кинетической схемы [28, 45, 46] (табл. 1).

Для проведения количественных расчётов по данной модели должны быть известны термодинамические данные образующихся кластеров. Основная неопределённость в расчётах была вызвана отсутствием достоверных данных о термодинамике и энтальпиях образования углеродных кластеров и наночастиц различных размеров. Термодинамические данные кластеров от  $C_2$  до  $C_{10}$  известны с достаточно высокой степенью точности. Данные по  $C_1$ – $C_2$  брались из [48], по  $C_3$ – $C_{10}$  — из [49, 50]. Свойства кластеров и наночастиц большего размера, аппроксимированные по методу, изложенному в работе [37], приведены в табл. 2.

Общий тепловой баланс смеси  $Q$  в результате реакции



где  $N$  — число атомов в частице, рассчитывался по формуле

$$Q = \Delta H_f(C_3O_2) - \Delta H_f(CO) - \Delta H_f(C_N), \quad (8)$$

где  $\Delta H_f$  — энтальпии образования компонентов смеси.

На рисунке 12 приведена аппроксимация  $Q = f(N)$  по данным работ [36, 37, 47–49]. Согласно принятым зна-



Таблица 1. Газофазный механизм теплового распада  $C_3O_2$  и образования малых углеродных кластеров\*

Реакция	$A$ , $см^3$ моль с	$b$	$E$ , кДж моль $^{-1}$	Литература
Тепловой распад $C_3O_2$				
$C + C_3O_2 \rightarrow C_2 + CO + CO$	$3,60 \times 10^{14}$	0	23000	[28]
$C + C_2O \rightarrow C_2 + CO$	$4,50 \times 10^{11}$	0,5	0	[28]
$C_2O + C_2O \rightarrow C_2 + CO + CO$	$6,00 \times 10^{12}$	0	23000	[28]
$C_2 + C_2O \rightarrow C_3 + CO$	$4,50 \times 10^{11}$	0,5	0	[29]
$C_2 + C_3O_2 \rightarrow C_3 + CO + CO$	$4,50 \times 10^{11}$	0,5	85000	[28]
Рост малых кластеров				
$C_n + C_2O \rightarrow C_{n+1} + CO$ $3 \leq n \leq 29$	$4,50 \times 10^{11}$	0,5	0	[28]
$C_n + C_3O_2 \rightarrow C_{n+1} + CO + CO$ $3 \leq n \leq 29$	$4,50 \times 10^{11}$	0,5	85000	[45]
$C_n + C \rightarrow C_{n+1}$ $1 \leq n \leq 29$	$4,50 \times 10^{11}$	0,5	0	[28]
Тепловой распад малых кластеров				
$C_2 + M \rightarrow C + C + M$	$1,22 \times 10^{12}$	-1	$1,34 \times 10^5$	[45]
$C_2 \rightarrow C + C$	$2,90 \times 10^{15}$	0	$6,20 \times 10^5$	[46]
$C_3 + M \rightarrow C + C_2 + M$	$1,22 \times 10^{12}$	-1	$1,84 \times 10^5$	[45]
$C_3 \rightarrow C + C_2$	$1,90 \times 10^{16}$	0	$7,38 \times 10^5$	[45]
$C_4 \rightarrow C_2 + C_2$	$3,60 \times 10^{16}$	0	$5,78 \times 10^5$	[46]
$C_4 \rightarrow C_3 + C$	$5,60 \times 10^{15}$	0	$4,60 \times 10^5$	[46]
$C_5 \rightarrow C_4 + C$	$1,10 \times 10^{16}$	0	$7,00 \times 10^5$	[46]
$C_5 \rightarrow C_3 + C_2$	$2,20 \times 10^{16}$	0	$5,40 \times 10^5$	[46]
$C_6 \rightarrow C_5 + C$	$1,10 \times 10^{17}$	0	$5,08 \times 10^5$	[46]
$C_6 \rightarrow C_4 + C_2$	$4,20 \times 10^{17}$	0	$5,88 \times 10^5$	[46]
$C_6 \rightarrow C_3 + C_3$	$1,20 \times 10^{17}$	0	$3,10 \times 10^5$	[46]
$C_7 \rightarrow C_6 + C$	$1,10 \times 10^{17}$	0	$6,49 \times 10^5$	[46]
$C_7 \rightarrow C_5 + C_2$	$4,00 \times 10^{18}$	0	$5,37 \times 10^5$	[46]
$C_7 \rightarrow C_4 + C_3$	$2,40 \times 10^{18}$	0	$5,00 \times 10^5$	[46]
$C_8 \rightarrow C_7 + C$	$1,10 \times 10^{17}$	0	$5,31 \times 10^5$	[46]
$C_8 \rightarrow C_6 + C_2$	$3,90 \times 10^{18}$	0	$5,60 \times 10^5$	[46]
$C_8 \rightarrow C_5 + C_3$	$2,20 \times 10^{19}$	0	$3,30 \times 10^5$	[46]
$C_8 \rightarrow C_4 + C_4$	$4,50 \times 10^{19}$	0	$5,70 \times 10^5$	[46]
$C_9 \rightarrow C_8 + C$	$1,10 \times 10^{17}$	0	$6,46 \times 10^5$	[46]
$C_9 \rightarrow C_7 + C_2$	$3,90 \times 10^{18}$	0	$5,57 \times 10^5$	[46]
$C_9 \rightarrow C_6 + C_3$	$2,20 \times 10^{19}$	0	$4,68 \times 10^5$	[46]
$C_9 \rightarrow C_5 + C_4$	$4,30 \times 10^{20}$	0	$5,15 \times 10^5$	[46]
$C_{10} \rightarrow C_9 + C$	$1,10 \times 10^{17}$	0	$7,78 \times 10^5$	[46]
$C_{10} \rightarrow C_8 + C_2$	$3,90 \times 10^{18}$	0	$8,04 \times 10^5$	[46]
$C_{10} \rightarrow C_7 + C_3$	$2,20 \times 10^{19}$	0	$5,98 \times 10^5$	[46]
$C_{10} \rightarrow C_6 + C_4$	$4,30 \times 10^{20}$	0	$7,86 \times 10^5$	[46]
$C_{10} \rightarrow C_5 + C_5$	$4,00 \times 10^{21}$	0	$5,94 \times 10^5$	[46]
Коагуляция малых кластеров углерода				
$C_2 + C_2 \rightarrow C_3 + C$	$2,5 \times 10^{14}$	0	74900	[46]
$C_2 + C_3 \rightarrow C_4 + C$	$2,5 \times 10^{14}$	0	74900	[46]
$C_n + C_m \rightarrow C_{n+m}$ $2 \leq n, m \leq 15$	$4,5 \times 10^{12}$	0,5	0	[45]

\* Константы скорости реакции представлены в виде  $k_d = AT^b \exp[-E/(RT)]$ , где  $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Таблица 2. Тепловые эффекты реакций образования конденсированных частиц углерода при пиролизе  $C_3O_2$  [37]

Число атомов $N$	$Q$ , кДж моль $^{-1}$	Литература
1	-573,4	[47]
2	-268,5	[47]
10	-28,6	[48]
19	-3,7	[48]
60	100,4	[49]
$10^5$	113,1	[37]
$10^6$	123,1	[37]
Графит	142,64	[49]

чениям энергия диссоциации  $C_3O_2$  ( $\sim 573$  кДж моль $^{-1}$ ) полностью компенсируется уже при размерах кластеров  $N \approx 20$  атомов, а затем процесс становится экзотермическим.

Из рисунка 12 видно, что при конечном размере частиц 20 нм, соответствующем при плотности частиц  $1,86$  г см $^{-3}$  [50]  $N \approx 10^6$ , тепловыделение реакции приближается к  $\sim 120$  кДж моль $^{-1}$ .

С использованием этих данных, а также данных о кинетике термического разложения  $C_3O_2$ , приведённых в табл. 1, были построены расчётные зависимости разогрева смеси в результате пиролиза недооксида углерода в течение 1 мс при различных начальных температурах за

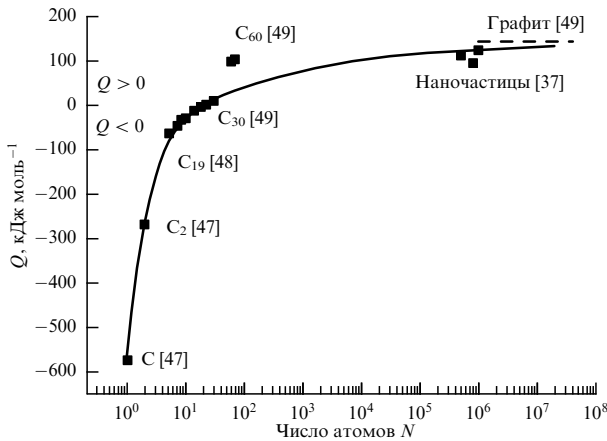


Рис. 12. Общий тепловой баланс процесса  $C_3O_2 \rightarrow CO + (1/N)C_N$  в зависимости от конечного размера частиц  $N$  [41].

ударной волной (рис. 13а). Для сравнения на рис. 13б приведены экспериментальные данные о температурной зависимости скорости отражённой ударной волны  $V_R$ , измеренной в смеси 10 %  $C_3O_2 + Ar$  на расстоянии 195 мм от торца ударной трубы, а также значения скорости волны, рассчитанные для замороженных условий. Ускорение ударной волны начинается при температурах  $T > 1500$  К, что соответствует началу термического разложения  $C_3O_2$  [28]. При температурах  $T > 2000$  К разность скоростей достигает максимума, что указывает на вклад всей энергии конденсации в динамику ударной волны. Отметим, что контрольные эксперименты в не реагирующих смесях показали очень хорошее согласие между рассчитанными и измеренными скоростями отражённой ударной волны ( $\Delta V_R/V_R \leq 0,01$ ). При этом обращает на себя внимание схожесть зависимостей на рис. 13а и б.

#### 2.4. Различные режимы формирования детонации

Эффективность вклада энергии конденсации в динамику ударной волны сильно зависит от реального времени роста частиц до их окончательного размера. Качественно это время можно оценить по профилям экстинкции, показанным на рис. 7и, к. Видно, что с усилением

ударной волны (и возрастанием температуры) это время уменьшается с 80 до 10 мкс. Выше упоминалось, что причина кажущегося ускорения конденсации с повышением температуры заключается в том, что лимитирующей стадией, определяющей скорость всего процесса, является реакция диссоциации недоокси углерода  $C_3O_2 \rightarrow CO + C_2O$ , все остальные реакции протекают быстрее. В экспериментах [37] было показано, что при температурах до  $T \geq 2200$  К эффективная константа скорости роста частиц по порядку величины совпадает с константой скорости диссоциации  $C_3O_2$   $k_d$  (см. рис. 6). Однако такое поведение процесса реализуется до тех пор, пока вследствие повышения температуры не вступят в действие обратные реакции распада кластеров и наночастиц. В работах [30, 31] показано, что при увеличении температуры за ударной волной до 2800–3000 К скорость образования частиц уменьшается. При  $T = 3000$  К общее время роста частиц составляет более 100 мкс, а при  $T = 3400$  К скорость распада (испарения) частиц оказывается уже выше скорости их образования [31]. Следовательно, очевидно, что, в отличие от классической детонации, поддерживаемой процессами горения, данное явление должно иметь экстремум по температуре, зависящий от интегрального тепловыделения, и при чрезмерном перегреве процесс должен стать самораспадающимся.

Для того чтобы оценить, насколько наблюдаемые режимы распространения волн химической конденсации могут быть описаны законами, которым подчиняются классические детонационные волны, были проведены расчёты детонационных режимов Чепмена – Жуге в рамках одномерной теории Зельдовича – Неймана – Дёринга (ЗНД) [10, 51]. Следует отметить, что, по современным представлениям, применение одномерной теории ЗНД для описания реальных параметров детонационных волн сильно ограничено возникновением двумерных эффектов, связанных с конечным соотношением между размером детонационной ячейки и размером канала, по которому распространяется детонационная волна [10, 13]. Однако с этой точки зрения под размером "ячейки детонации" в случае волн химической конденсации естественно подразумевать размер зоны, в которой происходит образование конденсированных наночастиц и наблюдается активное тепловыделение.

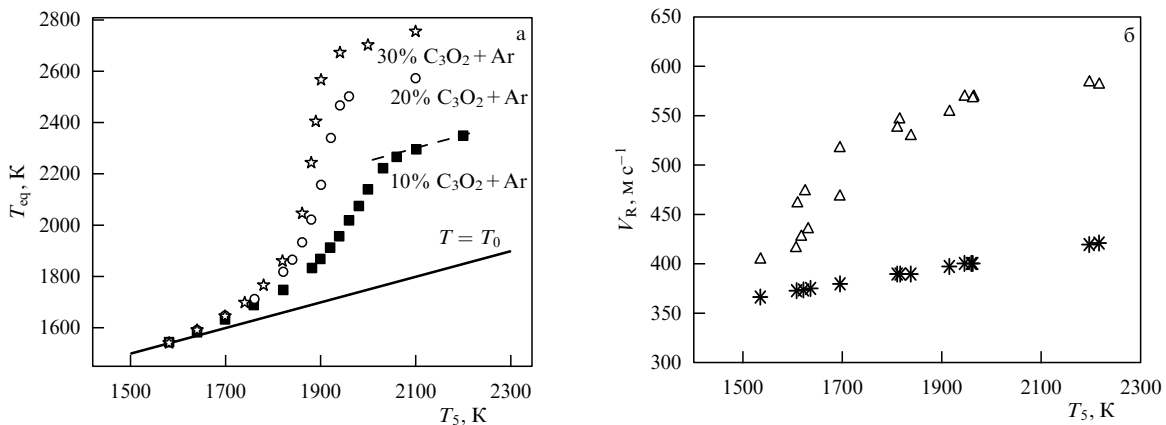


Рис. 13. Сравнение расчётного разогрева смеси  $C_3O_2 + Ar$  с наблюдаемым ускорением ударной волны [40]. (а) Расчётные зависимости разогрева смеси в результате пиролиза недоокси углерода в течение 1 мс при различных концентрациях  $C_3O_2$  от начальной температуры за ударной волной. (б) Сравнение скорости отражённой ударной волны  $V_R$  (треугольники), измеренной на расстоянии 195 мм от торца трубы, со значениями  $V_5$  (звёздочки), рассчитанными для замороженных условий. Смесь: 10 %  $C_3O_2 + Ar$ .

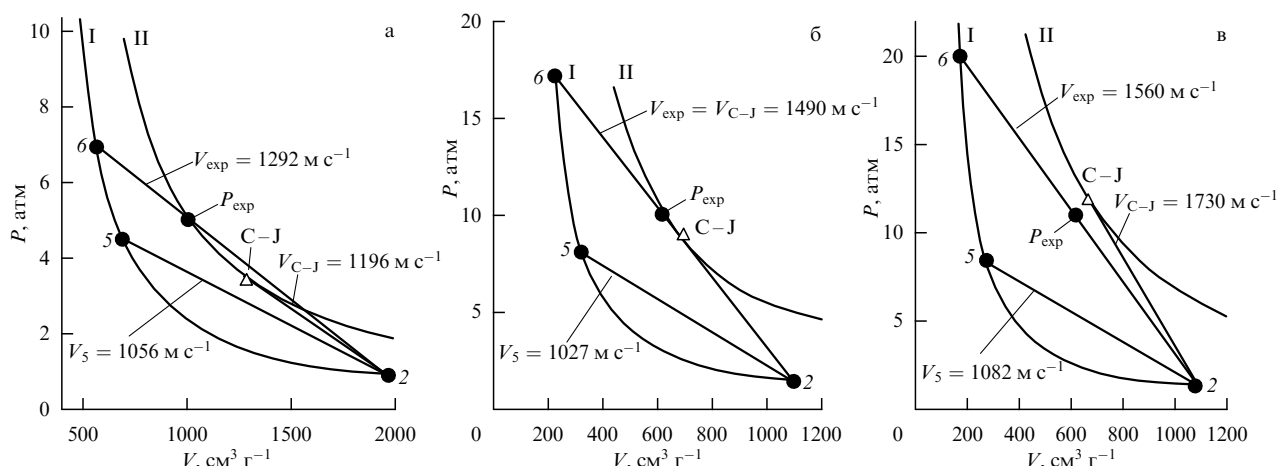


Рис. 14. Поведение адиабат Гюгоньо для исходных смесей (кривые I) и для смесей после конденсации (кривые II). (а) Смесь 10 %  $C_3O_2+Ar$ ,  $T_{C-J} = 2050$  К; (б) смесь 20 %  $C_3O_2+Ar$ ,  $T_{C-J} = 2460$  К; (в) смесь 30 %  $C_3O_2+Ar$ ,  $T_{C-J} = 2830$  К [41].

Как отмечалось во введении, в рассматриваемых условиях эндотермическая реакция диссоциации пиролиза  $C_3O_2$  является "узким горлом" всего процесса и характерное время её протекания при температурах выше 2000 К и давлениях в несколько атмосфер, как нетрудно оценить из соотношения (6), составляет менее 1 мкс. Экспериментальные данные о скорости роста частиц, полученные из измерений экстинкции на  $\lambda = 633$  нм (см. рис. 6), указывают, что этот процесс идёт ещё быстрее, со скоростью, достигающей  $\sim 10^{24}$   $cm^3$   $s^{-1}$ , что превышает частоту соударений атомов углеродного пара и может быть объяснено существенным вкладом коагуляции растущих углеродных кластеров. Качественно эти данные подтверждаются результатами численного расчёта скорости роста кластеров углерода по кинетической схеме, приведённой в табл. 1. Таким образом, при скоростях звука в зоне за ударной волной порядка 1 км  $s^{-1}$  ширина зоны реакции составляет не более 1 мм, что существенно меньше диаметра ударной трубы, в которой проводились измерения (80 мм). Поэтому применение одномерного приближения ЗНД можно было считать вполне оправданным для проведённых приближённых оценок.

Результаты вычислений показали весьма разумное согласие экспериментальных данных с расчётными параметрами классических детонационных волн. На рисунке 14 проведено сравнение наблюдаемых параметров волн химической конденсации с поведением адиабат Гюгоньо [10, 51] для исходных смесей (кривые I) и для смесей после конденсации (кривые II). Прямые линии 2–5 соответствуют расчётной скорости отражённой ударной волны  $V_5$  до начала химических превращений. Точки 6 и лучи 2–6 представляют измеренные максимумы давления и скорость фронта ускоренной волны. Точки  $P_{exp}$  показывают установившиеся значения давления, а точки С–J — параметры детонации Чепмена–Жуге, рассчитанные в одномерном приближении ЗНД [51].

Как видно, в смеси 10 %  $C_3O_2+Ar$  (рис. 14а) луч 2–6 пересекает адиабату II при давлении  $P_{exp}$ , лежащем заметно выше точки С–J, и измеренная скорость волны несколько больше скорости Чепмена–Жуге (касательной к кривой II из точки 2). Такое поведение волны может быть вызвано недостаточным тепловыделением, что приводит к продолжению поддержки распространения

волны давлением газа, сжатого у торца трубы, за её фронтом. Такой режим течения обычно называют "пересжатой детонацией" [10].

В смеси 20 %  $C_3O_2+Ar$  (рис. 14б) наблюдается очень хорошее согласие измеренных и рассчитанных значений давления и скорости волны. В этих условиях расчётная температура за фронтом детонации составляет 2460 К, что, согласно [31, 33–35], соответствует почти максимальной скорости конденсации. Этот факт наглядно демонстрирует профиль экстинкции на рис. 7к.

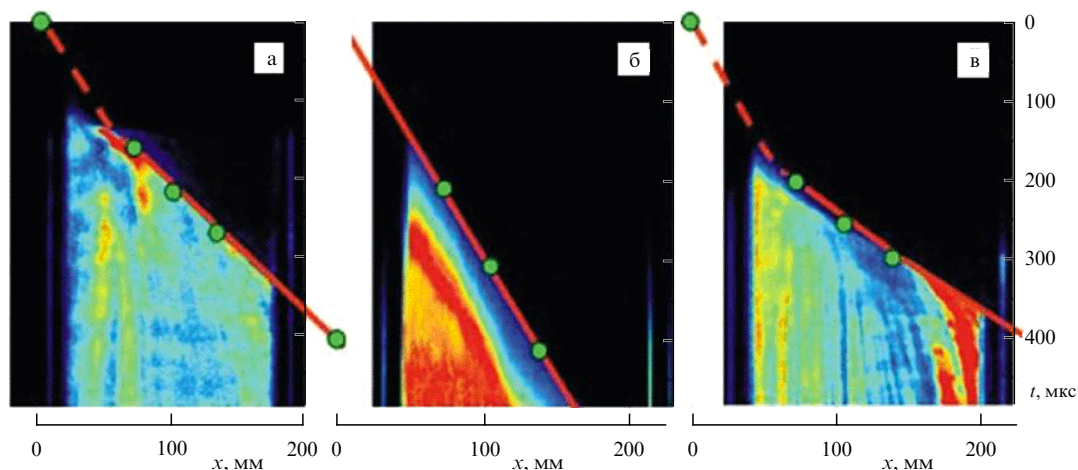
В более богатой смеси 30 %  $C_3O_2+Ar$  (рис. 14в) измеренные значения давления и скорости волны лежат ниже расчётных параметров детонации. Этот факт может быть объяснён избыточным тепловыделением, приводящим к неполной конденсации при температурах выше 2800 К. При этих температурах начинают играть заметную роль процессы распада частиц, замедляющие эффективную скорость конденсации. Вследствие этого энергия конденсации не может быть полностью передана динамике волны и наблюдается так называемый режим затухающей, "недожатой", детонации.

Таким образом, исследования, проведённые в смесях, содержащих недоокись углерода, достаточно убедительно показали, что существуют условия, при которых исключительно энергия конденсации углеродных наночастиц формирует и поддерживает детонационную волну. При этом параметры детонационной волны конденсации вполне хорошо описываются в рамках классической одномерной теории детонации ЗНД.

### 3. Детонационная волна конденсации в ацетилене

#### 3.1. Условия возникновения детонации в ацетилене

Из результатов исследований, проведённых в недоокиси углерода, следовал вывод, что процесс выделения тепла при конденсации углерода должен играть определённую роль при детонации большинства углеводородных топлив, которая сопровождается образованием углеродных наночастиц. При этом наиболее ярким примером углеводорода, способного детонировать без окислителя, т.е. с формированием конденсированного углерода, является ацетилен. Действительно, ацетилен представляет



**Рис. 15.** (В цвете онлайн.) Сравнение развёрток интенсивности излучения за фронтом ударной волны в смесях, изначально содержащих 20 %  $C_3O_2$  (а) и 20 %  $C_2H_2$  (б, в) в Аг при различных давлениях  $P$ : (а) 7,5 атм, (б) 6 атм, (в) 30 атм. Красная линия — траектория фронта ударной волны, определённая по показаниям датчиков давления (зелёные кружки) [56].

собой уникальное экзотермичное углеводородное соединение. Как отмечалось во введении, при пиролизе ацетилена образуются графитизированная сажа и молекулярный водород и выделяется энергия  $227 \text{ кДж моль}^{-1}$  (см. соотношение (1)), что существенно превышает тепловыделение при распаде  $C_3O_2$  (см. (2)) и близко к тепловыделению при окислении водорода ( $242 \text{ кДж моль}^{-1}$ ).

Вследствие существенного тепловыделения саморазложение ацетилена может происходить как в режиме дефлаграции со скоростями от 10 до  $50 \text{ см с}^{-1}$ , так и в режиме детонации со скоростями до  $2000 \text{ м с}^{-1}$  [52]. Детонация ацетилена наблюдалась и изучалась в большом количестве работ (см., например, [25, 52–55]). Параметры Чепмена–Жуге — скорость и температура за детонационной волной — в ацетиле не хорошо известны [52]. Из предшествующих исследований было также известно, что детонационная волна формируется только при достаточно высоких давлениях (как правило, упоминаются значения более 10 бар [52]). Однако детальный анализ вклада энергии конденсации в формирование детонационной волны в ацетиле не наших работ не проводился. Поэтому с использованием данных о теплоте конденсации углеродных наночастиц и образовании детонационной волны, изученной в недоокиси углерода, было проведено аналогичное исследование формирования детонационной волны в ацетиле.

На рисунке 15 представлены регистрограммы излучения, записанные ICCD-камерой в ацетиле при различных начальных давлениях [56]. (На рисунке 15а для сравнения приведена регистрограмма, записанная в сходном режиме  $C_3O_2$ .) Полученные данные показали, что в экспериментах, проведённых в условиях, сходных с изученными в смесях с недоокисью углерода, детонационная волна в ацетилено-содержащих смесях, несмотря на большее тепловыделение, не формируется. Хорошо видно, что в ацетиле при начальном давлении 6 атм и температуре 1582 К (рис. 15б) волна конденсации, которая ясно видна по интенсивному нагреву смеси, отделена от фронта ударной волны довольно широкой зоной (около 50 мм), в пределах области наблюдения практически не меняющейся со временем. Иными словами, в этих условиях волна конденсации не оказывает заметного влияния на инициирующую ударную волну, которая продолжает

двигаться с постоянной скоростью. Попытки увеличить интенсивность ударной волны и повысить начальную температуру за ударной волной вплоть до 2900 К не привели к сколько-нибудь заметному изменению в поведении ударной волны. Однако при увеличении давления в той же смеси до 30 атм даже при гораздо более низкой температуре 1312 К за инициирующей ударной волной (рис. 15в) картина принципиально меняется — волна конденсации быстро догоняет ударную волну, ускоряет её и образует детонационно-подобную структуру с пиками излучения и давления на фронте, во многом аналогичную наблюдаемой в  $C_3O_2$  при давлении 7,5 атм (рис. 15а).

Для проверки соответствия наблюдаемых режимов течения параметрам детонационных волн в исследуемых смесях были проведены оценки на основе одномерной теории детонации ЗНД [10, 51], аналогично тому как это было сделано выше для детонационных волн конденсации в недоокиси углерода. На рисунке 16 приведено сравнение наблюдаемых параметров: скорости волны и давления за ней — с поведением адиабат Гюгонио для начальных смесей (кривые I) и смесей после конденсации (кривые II). Прямые линии 2–5 соответствуют расчётной скорости отражённой ударной волны. Точки б и лучи 2–6 представляют измеренные максимумы давления в пике и скорость фронта волны после её ускорения. Точки  $P_{\text{exp}}$  показывают установившиеся величины давления: 9,7 атм в  $C_3O_2$  и 45 атм в  $C_2H_2$ , а точки С–J демонстрируют параметры детонации Чепмена–Жуге, вычисленные в одномерном приближении [51]. Хорошо видно, что в обеих смесях измеренные скорости детонации в пределах точности измерений совпадают с расчётными скоростями Чепмена–Жуге, расчётные давления, составляющие 8,9 атм в  $C_3O_2$  и 48 атм в  $C_2H_2$ , отличаются от измеренных менее чем на 10%. Полученные результаты свидетельствуют, что предельные давления возникновения детонации в ацетиле оказываются существенно выше, чем в  $C_3O_2$ , несмотря на больший тепловой эффект реакции (1), чем реакции (2). При этом наиболее вероятной причиной отличия процесса формирования детонационной волны в  $C_2H_2$  и  $C_3O_2$  является разница в скоростях тепловыделения, определяемых особенностями кинетики конденсации углерода при пиролизе этих двух веществ.



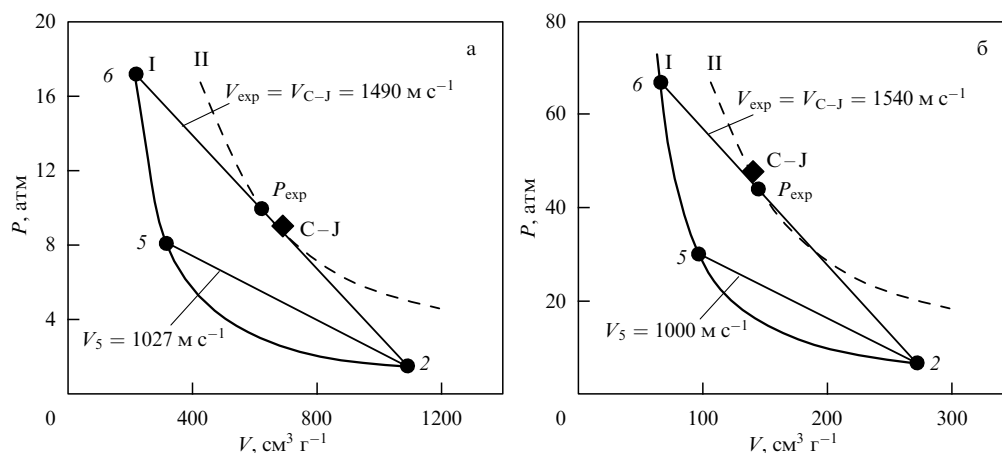


Рис. 16. Адиабаты Гюгонио и наблюдаемые режимы детонации [56]. Кривые I — адиабаты для начальных смесей, кривые II — для смесей после конденсации; (а) смесь 20 %  $C_3O_2+Ar$ ,  $T_{C-J} = 2460$  К, (б) смесь 20 %  $C_2H_2+Ar$ ,  $T_{C-J} = 2517$  К. Точки 2 — начальные состояния смесей перед ударной волной, точки 5 — замороженные параметры за ударной волной, точки 6 — пиковые значения давления за ускоренной волной,  $P_{exp}$  — установившиеся давления за детонационной волной, C–J — параметры Чепмена–Жуге.

### 3.2. Особенности кинетики химической конденсации за ударными волнами

Основным источником информации о кинетике конденсации в проведённых экспериментах являлись временные профили сигналов ослабления лазерного излучения  $I/I_0$ , т.е. отношения интенсивности прошедшего излучения  $I$  к интенсивности падающего  $I_0$ . Амплитуда этих сигналов позволяет найти объёмную фракцию конденсированной фазы  $f_V$  (4). Временное изменение  $f_V$  определяет две величины: период индукции начала конденсации  $\tau$  и эффективную константу скорости процесса конденсации  $k_f$ .

На рисунке 17 приведён типичный временной профиль объёмной фракции конденсированной фазы  $f_V$  в ацетилене за ударной волной, который зарегистрирован вблизи торца трубы после отражения ударной волны (т.е. до начала формирования волны конденсации). Пик в момент прохождения фронта ударной волны связан с отклонением лазерного луча на градиенте плотности. После прохождения волны наблюдается длительный период индукции, определяемый как интервал между прохождением фронта ударной волны и точкой пересечения касательной к профилю сигнала в точке его максимального наклона с осью времени. Далее следует резкий рост конденсированной фазы, константа скорости которого определяется аппроксимацией поздних стадий процесса релаксационным уравнением (5).

На рисунках 18 и 19 представлены результаты измерений  $\tau$  и  $k_f$  в богатых смесях, содержащих 20–30 % конденсирующихся молекул, в сравнении с измерениями, проведёнными в более разбавленных смесях. Все данные отнесены к полной концентрации конденсирующегося углерода и представлены в аррениусовых координатах в зависимости от начальной температуры за ударной волной, не учитывающей тепловые эффекты процессов пиролиза и конденсации.

На рисунке 18 приведены периоды индукции в смесях, содержащих 20–30 % ацетилена и  $C_3O_2$ . Видно, что все результаты, полученные в богатых смесях, вполне согласуются с измерениями в более разбавленных смесях, но, что самое важное, период индукции роста частиц в  $C_2H_2$  во всём диапазоне измерений оказывается почти на два порядка больше, чем в  $C_3O_2$ . Совсем иначе выглядят данные о скорости конденсации (см. рис. 19). В этом слу-

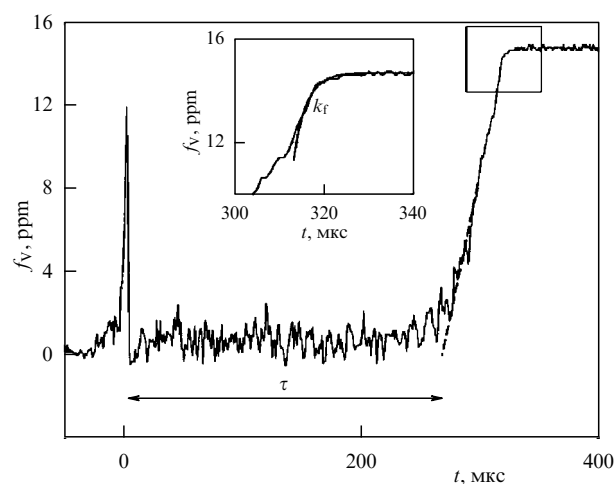
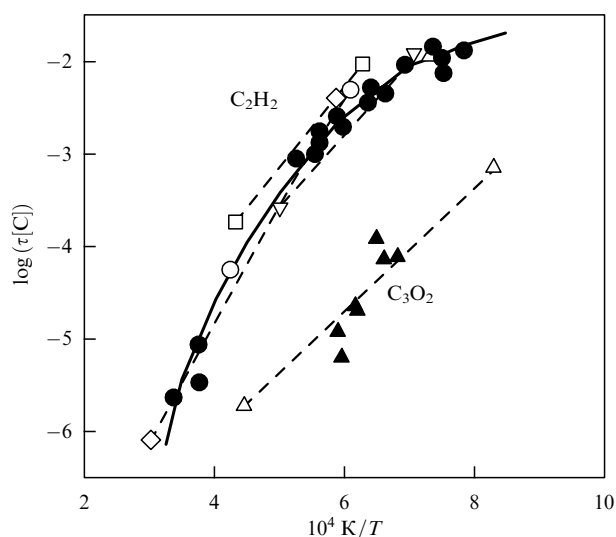


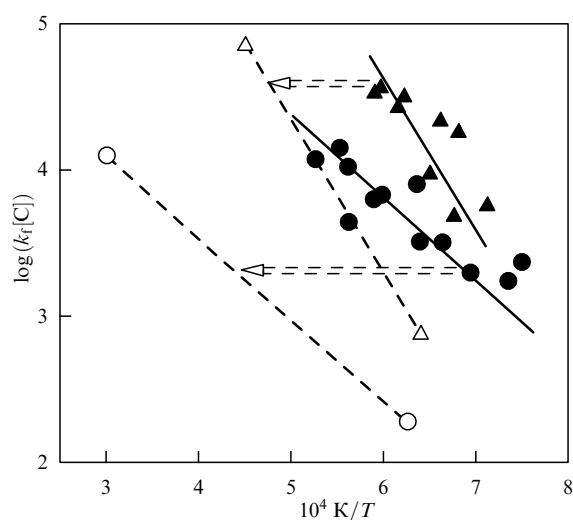
Рис. 17. Типичный временной профиль объёмной фракции конденсированного углерода, определённый по сигналу ослабления зондирующего лазерного излучения (см. формулу (4)) при пиролизе  $C_2H_2$ , зарегистрированный непосредственно после отражения ударной волны от торца трубы, и его обработка [56] (ppm — parts per million). Смесь 20 %  $C_2H_2+Ar$ . Температура и давление за ударной волной составляют 1562 К и 6,21 атм. На вставке показано определение константы скорости роста частиц посредством аппроксимации поздних стадий процесса релаксационным уравнением (5).

чае скорости, измеренные в богатых смесях, отнесённые к начальной температуре за ударной волной, оказываются существенно выше измеренных в бедных смесях. Кроме того, видно, что измеренные скорости конденсации в ацетилене ненамного ниже, чем в  $C_3O_2$ . Причина расхождения с данными в бедных смесях может быть отнесена к существенному разогреву смеси на этой стадии процесса.

Действительно, наиболее важное различие между механизмом формирования конденсированного углерода при пиролизе безводородного прекурсора  $C_3O_2$  и формированием сажи при пиролизе любых углеводородов заключается в том, что первичными продуктами распада  $C_3O_2$  являются непосредственно углеродные атомы и радикалы (см. табл. 1). Поэтому дальнейший рост углеродных кластеров и формирование конденсированных наночастиц начинаются непосредственно с реакций пиро-



**Рис. 18.** Измеренные периоды индукции в  $C_2H_2$  (тёмные кружки) и  $C_3O_2$  (тёмные треугольники) [56] в сравнении с данными для более разбавленных смесей: квадраты — 5%  $C_2H_2$  [57]; светлые кружки — (0,2–1%)  $C_2H_2$  [58]; светлые треугольники вершиной вниз — 2%  $C_2H_2$  [59]; ромбы — 10%  $C_2H_2$  [60]; светлые треугольники вершиной вверх — (0,03–1%)  $C_3O_2$  [29]; сплошная кривая — аппроксимация данных для богатых ацетиленосодержащих смесей. (Концентрация углерода [C] берётся в единицах [моль с  $m^{-3}$ ].)



**Рис. 19.** Константы скорости конденсации, измеренные в  $C_2H_2$  (тёмные кружки) и  $C_3O_2$  (тёмные треугольники) [56], в сравнении с данными для разбавленных смесей (0,03–3%)  $C_3O_2$  (светлые треугольники) [29] и (0,2–1%)  $C_2H_2$  (светлые кружки) [58]. Горизонтальные стрелки указывают возможный сдвиг реальной температуры смеси из-за тепловых эффектов конденсации. (Концентрация углерода [C] — в единицах [моль с  $m^{-3}$ ].)

лиза и происходят путём либо поверхностного роста:



либо коагуляции малых кластеров:



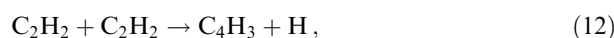
со скоростями, сопоставимыми с частотой газокинетических столкновений [43].

В отличие от пиролиза  $C_3O_2$ , пиролиз ацетилена, так же как и любых других углеводородов, не приводит непосредственно к появлению углеродных кластеров. На-

пример, в работе [61] в качестве первичных реакций пиролиза ацетилена рассмотрены реакции отрыва атома Н:



либо полимеризация  $C_2H_2$ :



при различных условиях пиролиза.

Во время дальнейших реакций сложные углеводородные радикалы формируют или полиацетилены [62, 63], или полиароматические структуры [63, 64].

Анализ общих закономерностей формирования конденсированных частиц при пиролизе различных углеводородных соединений за ударными волнами позволил сформулировать достаточно простую и прозрачную физическую модель, описывающую кинетику химической конденсации [65, 66]. В основу данной модели положены два принципиальных предположения. Во-первых, полагалось, что объёмная фракция конденсированной фазы остаётся неизменной начиная с температур, соответствующих полному высвобождению углерода из исходных углеродсодержащих молекул (1600–2000 К), вплоть до температур испарения (сублимации) конденсированного углерода (которые составляют в зависимости от размера наночастиц 3000–3500 К). Это утверждение модели опиралось на хорошо известные факты о потере термодинамической стабильности всех углеводородных соединений при температурах выше 2000 К и фазовой диаграмме углерода, в соответствии с которой он должен находиться в конденсированном состоянии при температурах вплоть до превышающих 3000 К, а также на экспериментальные измерения температурной зависимости объёмной фракции частиц [34, 35, 67].

Во-вторых, принципиальным предположением являлось то, что рост (увеличение размеров) частиц в процессах пиролиза за ударными волнами полностью определяется механизмами поверхностного роста, т.е. процессами рекомбинации малых газовых радикалов (атомов С, малых кластеров  $C_2-C_n$  и т.п., а также углеводородных радикалов  $C_nH_m$ , где  $n \leq 6$ ) на поверхности растущих частиц. Хорошо известно, что реакции поверхностного роста проходят безбарьерно и их скорость определяется частотой газокинетических соударений:

$$z = N_R \sigma_p v_R, \quad (13)$$

где  $N_R$  и  $v_R$  — концентрация и тепловая скорость рекомбинирующих радикалов,  $\sigma_p$  — газокинетическое сечение частицы. Из этого предположения следует, что скорость конденсации при заданных концентрациях и размерах частиц с возрастанием температуры может увеличиваться лишь как  $T^{1/2}$ , отражая увеличение тепловой скорости радикалов.

Второе утверждение модели наглядно подтверждалось данными об изменении размера частиц при пиролизе ацетилена [67]. На рисунке 20 сопоставлены временные профили размеров частиц, измеренные при разных температурах. Совпадение этих профилей указывает на то, что скорость увеличения размера частиц практически не изменяется с возрастанием температуры, хотя в соответствии с данными [43, 58] константа скорости роста объёмной фракции частиц  $k_f$  при пиролизе ацетилена и увеличении температуры от 1850 К до 2050 К возрастает примерно вдвое.

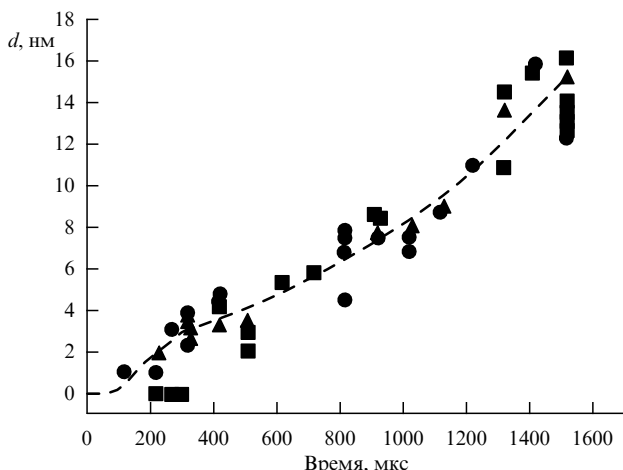


Рис. 20. Результаты измерений роста размера частиц при пиролизе ацетилена при температурах 1850 К (квадраты), 1950 К (кружки), 2050 К (треугольники) [67].

При этих предположениях, а также при предположении, что частицы растут по механизму поверхностной конденсации, скорость увеличения числа атомов в частице в кинетическом режиме определяется соотношением [68]

$$\frac{dn}{dt} = N_R \sigma_p v_R = N_R n^{2/3} r_W^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{m_R}} \quad (14)$$

Здесь  $m_R$  — масса атомов или активных радикалов, участвующих в формировании частиц;  $r_W$  — радиус Вигнера–Зейца,  $k_B$  — постоянная Больцмана. При этом, если известно полное время роста частиц  $\tau_f$ , то, пренебрегая убылью атомов за это время, можно приближённо определить конечное число атомов в частице или её размер:

$$n_{fin} \approx \left(\frac{8\pi k_B T}{m_R}\right)^{3/2} \frac{N_R^3 r_W^6}{27} \tau_f^3 \quad (15)$$

При предположении, что полное время роста частиц может быть оценено из экспериментальных данных о константах скорости их роста [65, 66],

$$\tau_f^{-1} \sim k_f = A \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (16)$$

где  $E$  — эмпирическое значение энергии активации процесса роста частиц, и с учётом того, что для сферических частиц  $d \sim n_{fin}^{1/3}$ , была получена температурная зависимость размера частиц

$$d(T) \sim \sqrt{T} \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right). \quad (17)$$

Принимая во внимание условие постоянства конечной объёмной фракции частиц при различных температурах

$$f_V = N n_{fin} \frac{4\pi r_W^3}{3} = \text{const}, \quad (18)$$

а также соотношения

$$n_{fin} \sim T^{3/2} \tau_{fin}^3 \sim T^{3/2} \exp\left(\frac{3E}{k_B T}\right), \quad (19)$$

можно определить температурную зависимость численной плотности частиц:

$$N = \frac{\text{const}}{n_{fin}} \sim T^{-3/2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right). \quad (20)$$

При этом важным обстоятельством является то, что при поверхностном росте численная плотность частиц не изменяется и отражает численную плотность зародышей конденсации. Для выяснения физического смысла зависимости (20) были рассмотрены основные процессы, определяющие численную плотность ядер (зародышей) конденсации. Известно, что процессы нуклеации в сильно пересыщенном паре плохо описываются в рамках классической теории конденсации, поэтому они должны рассматриваться на основе кинетического подхода. Причём специфика ударно-волнового пиролиза заключается в том, что атомы или активные радикалы  $R_i$ , участвующие в процессе нуклеации, образуются при диссоциации исходных молекул, начинающейся после прохождения ударной волны и имеющей константу скорости, описываемую аррениусовым соотношением

$$k_d = A \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \quad (21)$$

где  $E_d$  — энергия активации процесса диссоциации. Вслед за этим начинается флуктуационный рост зародышей конденсации, продолжающийся до тех пор, пока они не образуют кластеры критического размера с численной плотностью  $N$ . Поскольку известно [29, 37, 69], что "узким горлом" всего процесса являются именно реакции диссоциации исходных молекул, а процессы нуклеации и поверхностного роста частиц идут с большими скоростями, правомерно было принять квазистационарное приближение для оценки концентраций активных радикалов и критических зародышей. При таком качественном рассмотрении стационарная концентрация зародышей  $N$  определяется из соотношения

$$N(T) = \frac{k_d k_N}{2k_r k_f} [A] = \text{const} T^{-1/2} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right), \quad (22)$$

где  $k_r$  — константа скорости рекомбинации активных радикалов,  $[A]$  — концентрация исходных молекул [65]. В таблице 3 приведено сравнение кинетической зависимости (22) с модельным соотношением (20), отражающее разумное согласие предложенной модели с экспериментальными данными. Отметим, что отсутствие точного согласия можно объяснить тем, что, согласно модельному рассмотрению (20) и кинетическому соотношению (22), рост частиц происходит при неизменной температуре. На самом деле в обоих рассмотренных веществах пиролиз является экзотермическим (см. (1), (2)), при этом

Таблица 3. Сравнение температурных зависимостей скорости образования пара (или активных радикалов) с таковыми в модельном приближении

Реакции образования пара или активных радикалов	Энергия активации $E_d$ , кДж моль <sup>-1</sup>	Модель $3E - (k_B T \ln T)$ , кДж моль <sup>-1</sup>
$C_3O_2 \rightarrow C + 2CO$	490 [28]	$\sim 620$ [34] ( $> E_d$ )
$2C_2H_2 \rightarrow C_4H_3 + H$	276 [70]	$\sim 300$ [58] ( $> E_d$ )

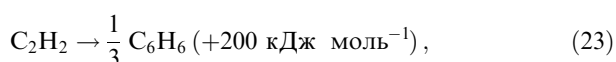
модельная численная плотность частиц возрастает с увеличением температуры быстрее, чем кинетические предсказания, т.е. процесс является самоускоряющимся из-за тепловыделения в ходе реакции, приводящего к дополнительному возрастанию температуры, а при определённых условиях — к формированию детонационной волны конденсации.

Таким образом, развитая модель позволила в рамках простых и прозрачных предположений описать температурные зависимости химической конденсации за ударными волнами, обеспечивающие возможность формирования детонационной волны.

### 3.3. Энергетический баланс различных стадий пиролиза ацетилена

Другой важнейшей характеристикой, определяющей возможность возникновения детонационной волны конденсации, является энергетический баланс всех стадий пиролиза исходных веществ и образования конденсированных частиц. Рассчитать энергетический баланс различных стадий пиролиза ацетилена чрезвычайно сложно из-за огромного количества промежуточных стадий роста полициклических углеводородов, термодинамика которых изучена крайне мало. На рисунке 21 представлены приближённые зависимости теплового баланса процесса пиролиза ацетилена от размера частиц. Поэтому зависимости  $Q = f(N)$ , показанные штриховыми кривыми на рис. 21, надо рассматривать лишь как грубые оценки термодинамики процесса  $C_2H_2 \rightarrow H_2 + (2/N)C_N$ , ни в коей мере не претендующие на корректность в области  $2 < N < 10^3$ . Два начальных значения приведённых зависимостей относятся к двум разным первичным реакциям пиролиза ацетилена, (11) и (12).

Тепловые эффекты последующих реакций полимеризации известны плохо, можно лишь указать на довольно большую экзотермику процесса "свёртывания" линейных ацетиленовых радикалов в бензольное кольцо [71]:



однако дискуссия о том, насколько велика роль таких процессов в пиролизе ацетилена, до сих пор не привела к определённым выводам [63, 64].

Так или иначе можно полагать, что растущие полициклические углеводороды, постепенно теряя водородные атомы, приобретают свойства углеродных частиц при соотношении  $N_H < 0,1N_C$  и  $N_C > 10^3$  (что соответствует размерам частиц более 1 нм). Именно при таких размерах частиц происходит существенное увеличение их коэффициента преломления, проявляющееся в резком возрастании экстинкции на  $\lambda = 633$  нм. Эта область размеров частиц отмечена на рис. 21 вертикальной стрелкой. Образующиеся при пиролизе  $C_3O_2$  безводородные углеродные частицы имеют несколько больший коэффициент преломления [29, 34, 72, 73], поэтому экстинкция начинает возрастать при меньших размерах частиц.

Во всяком случае сложные углеводородные молекулы, формирующиеся на указанных стадиях процесса пиролиза ацетилена, вероятнее всего, прозрачны для зондирующего лазера на  $\lambda = 633$  нм и именно эта стадия отражает длительный период индукции в ацетиленовых смесях. Поскольку измеренные периоды индукции в рассматриваемых экспериментах, отнесённые к "заморо-

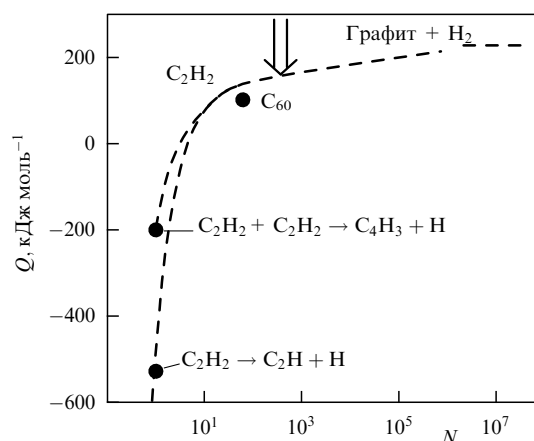


Рис. 21. Приближённые зависимости интегрального теплового баланса процесса  $C_2H_2 \rightarrow H_2 + (2/N)C_N$  от количества частиц в кластере  $N$  [43].

женной" температуре  $T_5$ , хорошо согласуются с данными для разбавленных смесей (см. рис. 18), можно сделать вывод, что тепловыделение на этих стадиях процесса ещё несущественно и температура смеси заметно не отличается от начальных значений  $T_5$ . Дальнейшие стадии процесса, характеризующиеся формированием углеродных частиц, непрозрачных на  $\lambda = 633$  нм, указывают на значительное несоответствие измеренных значений констант скоростей конденсации данных работ с более разбавленными смесями (см. рис. 19).

Наиболее естественно предположить, что наблюдаемое различие скоростей роста частиц в разбавленных смесях вызвано существенным тепловыделением на этой стадии процесса, приводящим к повышению температуры смеси. Простые оценки, основанные на интегральных тепловых эффектах реакций (1) и (2), а также приближённых зависимостях, приведённых на рис. 12 и 21, показывают, что приращение температуры может достигать более 500 К в  $C_3O_2$  и 800–1000 К в  $C_2H_2$ .

Стрелками на рис. 19 показан сдвиг значений  $k_f$  в результате увеличения реальной температуры смеси. Как нетрудно увидеть, при этом они должны неплохо согласовываться с данными измерений в бедных смесях.

Из приведённого рассмотрения следует, что скорости конденсации в обеих смесях достаточно высоки и существенное тепловыделение на этой стадии реакции приводит к дополнительному автоускорению данного процесса.

Таким образом, можно сделать вывод, что главная причина затруднения процесса формирования детонационной волны в ацетилене заключается отнюдь не в различии в скоростях конденсации, а в длительном периоде индукции, не сопровождающемся заметным тепловыделением. Эта стадия процесса пространственно разделяет фронт ударной волны и зону конденсации, ослабляя влияние горячих слоёв смеси на параметры ударной волны. Вследствие незначительных энергий активации реакций полимеризации скорости этих процессов не очень сильно зависят от температуры, зато существенно увеличиваются с возрастанием давления. В результате при начальном давлении за ударной волной, равном 6 атм, в области наблюдения существует нестационарная двухволновая конфигурация из ударной вол-



ны и следующей за ней волны конденсации (рис. 15б). Увеличение давления до 30 атм и соответственно концентрации реагирующих частиц приводит к сужению зоны полимеризации и увеличению скорости её прогрева со стороны зоны тепловыделения. Последующее возрастание температуры вызывает резкое уменьшение времени индукции (см. сплошную кривую на рис. 18), по-видимому, обусловленное включением дополнительных механизмов полимеризации, имеющих высокие энергии активации. Коллапс зоны индукции и смыкание зоны тепловыделения с фронтом ударной волны в свою очередь приводят к быстрому формированию детонационной волны.

#### 4. Перспективы практического использования детонационной волны конденсации

Хорошо известно, что рост потребления энергии приводит к увеличению выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу примерно на 1,5 % в год. Вследствие этого происходит постоянное потепление климата, что в недалёком будущем может грозить серьёзными экологическими катастрофами. Поэтому во всём мире активно ведутся разработки более экологически чистых способов получения энергии, характеризующихся снижением выброса  $\text{CO}_2$ . С этой точки зрения разработка новых энергетических циклов, использующих энергию конденсации углерода, т.е. исключая процесс его окисления и образования углекислого газа, представляет особый интерес. Значительное тепловыделение, характеризующее детонационную волну конденсации, и отсутствие выбросов углекислого газа создают благоприятные возможности для организации принципиально нового экологически чистого и эффективного энергетического цикла. Ещё в 1940 г. Я.Б. Зельдович показал, что цикл, использующий преобразование химической энергии с помощью детонационной волны, является наиболее выгодным с точки зрения энергоэффективности [6]. Способность ацетилена к бескислородному разложению с формированием детонационной волны конденсации и выделением при этом энергии  $227 \text{ кДж моль}^{-1}$  может обеспечить высокий коэффициент полезного действия (к.п.д.) энергетических установок, работающих с использованием энергии детонационной волны конденсации.

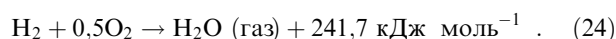
В недавней работе [74] были сделаны первые попытки использования энергии конденсации при саморазложении ацетилена для работы двигателя внутреннего сгорания (ДВС) и проточного реактора. Проведённые эксперименты продемонстрировали принципиальную возможность работы ДВС на неразбавленном ацетиле, однако основной проблемой явилось образование сажи, отложения которой в поршневой группе двигателя приводили к его быстрой остановке. Далее было показано, что недостатки поршневой системы могут быть устранены при переходе на проточный реактор с непрерывной подачей топлива (ацетилена) и выводом из него продуктов реакции (потока водорода и сажи). Был создан и испытан прототип такого устройства. Результаты экспериментов в проточном реакторе с внешним подогревом до температуры  $1000^\circ\text{C}$  показали, что степень разложения ацетилена при расходе  $100 \text{ см}^3 \text{ м}^{-1}$  увеличивается с возрастанием давления, достигая 68 % при 2 атм. Таким образом, оба испытанных устройства обосновали перспективы разработки и создания новых типов экологически чис-

тых энергетических установок, которые могли бы работать в непрерывном режиме, используя ацетилен как основной вид топлива.

#### 4.1. Принципиальная схема энергетического цикла с использованием энергии конденсации ацетилена

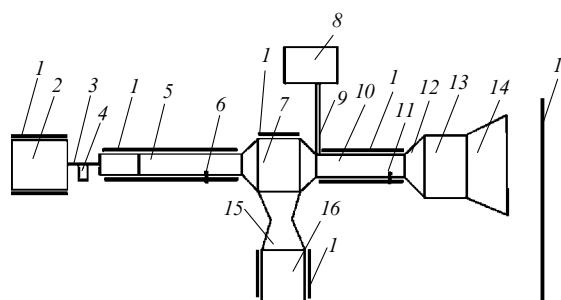
В работе [75] был предложен один из возможных типов стационарной установки на основе процесса детонационного саморазложения ацетилена для получения тепловой и механической энергии без использования кислорода, которая, кроме того, может вырабатывать водород и нанодисперсный технический углерод. Общая принципиальная схема такой установки должна включать в себя детонационную камеру, в которой газообразный ацетилен вследствие детонационного пиролиза преобразуется в быстро движущуюся высокотемпературную (около  $2500 \text{ K}$ ) горючую смесь продуктов детонации: водород и углеродные наночастицы (сажа). При 100 %-ном разложении ацетилена на водород и сажу на этом этапе работы установки выделяется энергия  $227 \text{ кДж моль}^{-1}$  (см. (1)).

Дальнейший цикл работы установки предусматривает отделение углеродных наночастиц от водорода и сжигание последнего с дополнительным выделением энергии:



Таким образом, идеальный суммарный энергетический выход предлагаемой установки составит  $468 \text{ кДж моль}^{-1}$ . При этом отсутствует выхлоп  $\text{CO}_2$  и появляется большое количество ценного продукта — сажи, используемой в различных отраслях промышленности. Разумеется, реальный энергетический баланс такого цикла должен учитывать неизбежные потери ввиду возможной неполноты пиролиза ацетилена, которые могут быть определены лишь для конкретного типа установки. Энергетическая установка, основанная на детонационном саморазложении ацетилена, может быть особенно востребована в анаэробных условиях — под водой или в космосе. А добавление второго цикла со сжиганием образующегося водорода позволяет в наземных условиях экологически чисто получать большой выход энергии.

Пример возможной конструкции подобной установки приведён на рис. 22. Работа наземной энергетической установки осуществляется следующим способом. Ацетилен из баллона или ацетиленового генератора по магистрали подаётся в первую детонационную камеру. На магистрали установлен водяной затвор для предотвращения проникновения волны детонации ацетилена в баллон или газогенератор. Открытие и запираание магистрали осуществляются в режиме газодинамического клапана с помощью пульсаций давления в детонационной камере, возникающих при прохождении детонационной волны. Газодинамический клапан (главный параметр — отношение диаметра подводящей магистрали к диаметру детонационной камеры) рассчитывается исходя из давления на стенку детонационной камеры и давления потока ацетилена на входе в неё. Первая детонационная камера снабжена инициатором прямой детонации ацетилена, расположенным у заднего открытого конца. Инициация производится периодически при заполнении камеры новой порцией ацетилена. При этом возникшая детонационная волна движется к закрытому торцу, оставляя за собой горячие продукты детонации — водород и мелкодисперсный углерод, которые расширяются



**Рис. 22.** Конструктивная схема энергетической установки на основе детонационного саморазложения ацетилена [75]: 1 — теплообменники; 2 — баллон или генератор ацетилена; 3 — магистраль подачи ацетилена; 4 — водяной затвор; 5 — детонационная камера для бескислородного разложения ацетилена; 6 — инициатор детонации ацетилена; 7 — сепаратор углеродных наночастиц; 8 — компрессор; 9 — магистраль подачи воздуха; 10 — детонационная камера сгорания водорода; 11 — инициатор детонации водорода с воздухом; 12 — сопловой блок; 13 — турбина; 14 — сопло турбины; 15 — переходник от сепаратора к бункеру для углеродных наночастиц; 16 — бункер для сбора углеродных наночастиц.

по направлению к сепаратору. В сепараторе углеродные наночастицы отделяются от газообразного водорода и поступают в бункер. Водород, увлекаемый струей воздуха, эжектируемого в камеру с помощью компрессора, подаётся во вторую детонационную камеру. Магистраль эжектирования окислителя открывается и закрывается газодинамическим клапаном. По длине камеры происходит смешение воздуха и водорода. С помощью второго инициатора детонации, расположенного у конца второй камеры, периодически формируется детонационная волна, движущаяся к входу в камеру до места эжектирования воздуха. Выше по потоку детонационная волна затухает из-за отсутствия окислителя, поддерживающего химическую реакцию. Горячие продукты детонации водорода и воздуха (водяной пар и азот), расширяясь в сопле, поступают на вход в турбину электрогенератора, приводя её во вращение. Нагреваемые в процессе работы стенки детонационных камер, генератор ацетилена, сепаратор, бункер и выхлоп турбины снабжены теплообменниками, в которых теплоноситель нагревается для дальнейшей утилизации полученного тепла.

В анаэробном варианте энергетической установки отсутствуют вторая детонационная камера сжигания водорода и турбина. Энергоустановка будет работать в режиме генерации тепловой энергии, углеродных наночастиц и водорода при детонационном разложении ацетилена в первой детонационной камере.

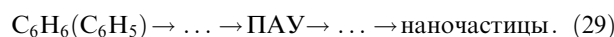
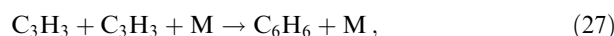
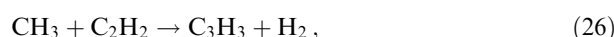
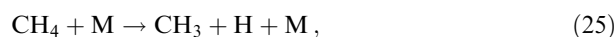
#### 4.2. О возможности промотирования детонационной волны конденсации в ацетилене с добавками метана

С точки зрения практической реализации описанного в разделе 4.1 энергетического цикла необходимо решить две важные проблемы: найти пути более дешёвого получения ацетилена и попытаться снизить предельное давление формирования детонации, что обеспечит возможность создания более экономичных и безопасных энергоустановок.

Известно, что на практике одной из основных технологий получения ацетилена является парциальная конверсия метана, при которой получаемый ацетилен неизбежно содержит небольшую примесь метана [76, 77]. Ме-

тан, в отличие от ацетилена, — весьма эндотермичное соединение, и его пиролиз с получением конденсированного углерода идёт с большим потреблением энергии и чрезвычайно затруднён. Поэтому было естественно ожидать, что добавление примеси метана к ацетилену приведёт к подавлению процесса саморазложения и образования детонационной волны конденсации.

Однако в недавних наших работах [78, 79] экспериментально обнаружено, что небольшие добавки метана промотируют процесс образования конденсированных углеродных наночастиц при ударно-волновом пиролизе ацетилена. Этот эффект был качественно объяснён появлением новых кинетических путей роста полиароматических углеводородных соединений (ПАУ) и последующего образования конденсированных частиц. При взаимодействии радикала метила  $\text{CH}_3$  (первичного продукта пиролиза метана) с молекулами ацетилена открывается путь эффективного формирования радикала пропаргила ( $\text{C}_3\text{H}_3$ ), быстро ведущий к образованию первого ароматического кольца — бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$  и фенила  $\text{C}_6\text{H}_5$  — и дальнейшему росту ПАУ:



Выше отмечалось, что формирование детонационной волны конденсации в ацетилене наблюдалось только при достаточно высоких давлениях за инициирующей ударной волной ( $P \geq 30$  атм) [56]. При этом анализ полученных результатов показал, что основной причиной затруднения формирования детонационной волны в ацетилене является длительная стадия роста ПАУ, не сопровождающаяся существенным тепловыделением и, таким образом, отделяющая зону тепловыделения от фронта ударной волны.

Для анализа кинетических механизмов влияния добавок метана на пиролиз и образование детонационной волны конденсации в ацетилене в работе [80] проведены численные исследования кинетики роста ПАУ и конденсированного углерода, а также анализ временных профилей изменения температуры и давления при ударно-волновом пиролизе ацетилена, содержащего небольшую (до 10%) добавку метана.

Расчёты проводились по программе OpenSMOKE++ [81, 82], использующей наиболее современную кинетическую модель роста конденсированных углеродных наночастиц при пиролизе и окислении широкого спектра углеводородных топлив [83], основанную на газофазной кинетической модели высокотемпературного пиролиза и окисления углеводородных топлив, а также на дискретном секционном подходе для описания зарождения наночастиц и роста общей массы и размеров частиц за счёт поверхностного роста и коагуляции. Тяжёлые ПАУ и наночастицы разных размеров были разделены на 20 псевдоклассов, с удвоением массы частиц при переходе от одного класса к следующему. Каждый класс включал в себя фиксированное число атомов углерода и водорода.

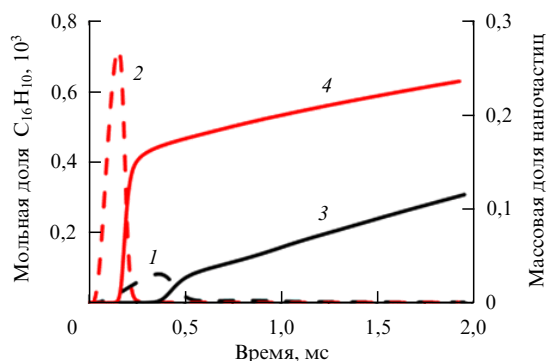


Рис. 23. Сравнение расчётных временных профилей мольных долей пирена ( $C_{16}H_{10}$ ) (штриховые кривые 1 и 2) и суммарной массовой доли наночастиц с размерами более 2 нм (сплошные кривые 3 и 4) в ацетилене (кривые 1 и 3) и смеси 90 %  $C_2H_2+10\% CH_4$  (кривые 2 и 4). Начальная температура  $T = 2000$  К, давление  $P = 1$  атм [80].

Термохимические свойства классов основаны на методе групповой аддитивности. Данная модель успешно протестирована для условий высокотемпературного пиролиза ацетилена [84]. Расчёты проводились в 0-мерном приближении при постоянном объёме. Начальные давление и температура в расчёте соответствовали возможным параметрам за фронтом ударной волны сразу после её возникновения.

На рисунке 23 представлены результаты расчётов временных профилей мольной доли пирена ( $C_{16}H_{10}$ ) и суммарной массовой доли наночастиц размерами более 20 нм в ацетилене и смеси с мольным содержанием 90 %  $C_2H_2+10\% CH_4$  после изохорического нагрева смеси, имитирующего ударно-волновой нагрев. Хорошо видно существенное ускорение роста ПАУ и конденсированных частиц при добавлении метана.

Рисунок 24 демонстрирует ускорение возрастания температуры и давления при добавлении метана к ацетилену при тех же начальных параметрах за ударной волной. Из приведённых данных достаточно очевидно, что ускоренное возрастание давления должно неизбежно привести к более быстрому формированию детонационной волны, а также к снижению порогового давления возникновения детонации ацетилена при наличии добавки метана.

С другой стороны, необходимо отметить, что добавка эндотермического метана неизбежно приведут к не-

которому уменьшению суммарного тепловыделения и соответственно к небольшому снижению параметров детонационной волны конденсации. Так, приближённые оценки в рамках идеальной одномерной теории детонации показали, что для рассматриваемой смеси 90 %  $C_2H_2+10\% CH_4$  при начальной температуре перед ударной волной  $T = 300$  К и давлении  $P = 1$  атм параметры Чепмена–Жуге составят: скорость детонационной волны  $V_{C-J} = 2001$  м  $s^{-1}$ , температура  $T_{C-J} = 3120$  К и давление  $P_{C-J} = 20,33$  атм (вместо  $V_{C-J} = 2033$  м  $s^{-1}$ ,  $T_{C-J} = 3214$  К и  $P_{C-J} = 20,88$  атм для 100 %  $C_2H_2$ ).

Таким образом, результаты расчётов, проведённых в работе [80], показали, что, действительно, при температурах за ударными волнами выше 1700 К и давлении  $P = 1$  атм добавки метана приводят к существенному прототированию роста ПАУ и последующему росту конденсированных частиц, сопровождающемуся увеличением температуры и давления. При более низких начальных температурах исходной смеси прототирование должно наблюдаться только при повышенных давлениях. Полученные результаты указывают на возможное снижение порогового давления и ускорение развития детонации ацетилена при наличии добавок метана, что на практике может заметно повысить экономичность и безопасность предлагаемого энергетического цикла, использующего энергию детонационной волны конденсации в ацетилене.

#### 4.3. Перспективы разработки экологически чистого энергетического цикла на метане

Другим, более общим, подходом к созданию экологически чистого энергетического цикла является разработка устройств, работающих на природном топливе. Действительно, ацетилен не является природным топливом, и для его получения необходимо затратить существенное количество энергии. Скажем, для бескислородной конверсии основного природного топлива — метана — в ацетилен и водород:



необходима энергия примерно  $376$  кДж моль $^{-1}$ .

Поскольку в процессе (30) образуется 3 моля водорода, который тоже является прекрасным экологически чистым топливом, можно учесть теплоту его сгорания (см. (22))  $241,7 \times 3 \approx 725$  кДж моль $^{-1}$  и в итоге получить

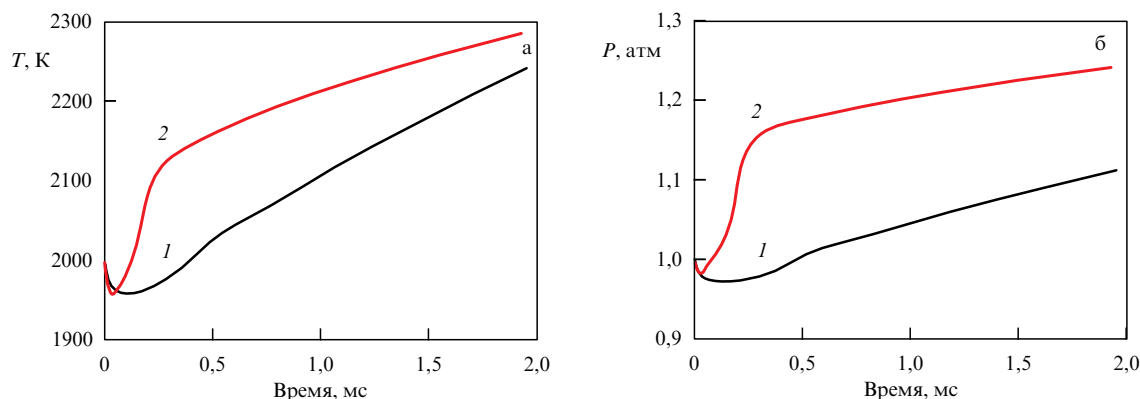
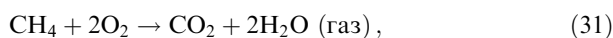


Рис. 24. Сравнение расчётных временных профилей температуры (а) и давления (б) в ацетилене (кривые 1) и в смеси 90 %  $C_2H_2+10\% CH_4$  (кривые 2). Начальная температура  $T = 2000$  К, давление  $P = 1$  атм [80].

энергию  $227 + 725 - 376 = 576$  кДж моль<sup>-1</sup> с двух молей метана, полностью исключив образование углекислого газа.

Для сравнения напомним, что при прямом сжигании метана,

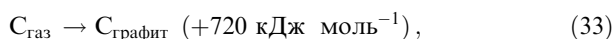


выделяется энергия 802 кДж моль<sup>-1</sup>, т.е. при сжигании двух молей метана выделится энергия 1604 кДж моль<sup>-1</sup>. Таким образом, "энергетическая цена" получаемой при таком цикле (метан → ацетилен+водород → сажа+вода) экологически чистой энергии будет более чем в три раза выше цены энергии, получаемой при горении метана.

С другой стороны, если целью рассматриваемого энергетического цикла является не разработка анаэробной энергетической установки, работающей на ацетилене (как это предложено в [74]), то отпадает необходимость в весьма энергозатратном процессе прямого получения ацетилена из метана (30). Естественно, для наиболее эффективного использования энергии конденсации углерода самым разумным явилась бы разработка цикла, состоящего из прямого пиролиза метана с образованием водорода и углеродного пара:



с последующей конденсацией углерода в графитизированную сажу:



и после отделения сажи — сгорания водорода (22)  $2 \times 241,7 \approx 483$  кДж моль<sup>-1</sup>, что в сумме, как нетрудно увидеть, даёт 408 кДж моль<sup>-1</sup> экологически чистой энергии, т.е. всего вдвое меньше, чем процесс прямого сжигания метана (31).

Разумеется, техническая реализация такого энергетического цикла представляет собой серьёзную инженерную проблему, поэтому здесь мы рассмотрим только вариант простейшей принципиальной схемы установки для получения энергии из метана без образования углекислого газа. Для того чтобы провести пиролиз метана до атомарного углерода и водорода, необходима температура не менее 2500 К. Примерно такая температура достигается при горении водорода в воздухе. Поэтому наиболее естественно использовать круговой цикл со сжиганием образовавшегося водорода для пиролиза метана. На рисунке 25 приведена принципиальная схема такой энергетической установки.

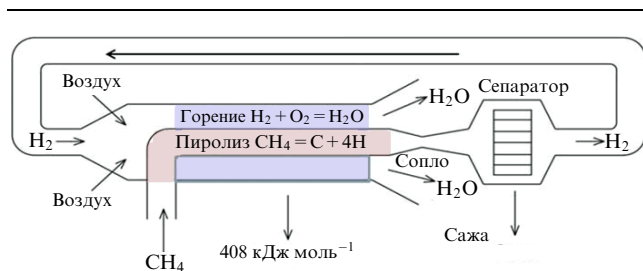


Рис. 25. Принципиальная схема экологически чистого энергетического цикла с получением энергии из метана без выброса углекислого газа.

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

Конечно, на практике осуществить такой процесс с высоким к.п.д. довольно трудно. По-видимому, наибольшие проблемы могут возникнуть с организацией 100%-ного сильно эндотермичного процесса пиролиза метана (32) с полной диссоциацией всех радикалов  $\text{CH}_x$  до чистого углеродного пара. Как отмечалось выше, температура горения водородо-воздушной смеси составляет около 2500 К, что только теоретически достаточно для полного пиролиза метана. По самым приближённым оценкам даже после пребывания метана в течение нескольких секунд при температуре 2500 К в смеси может оставаться до 10 % радикалов  $\text{CH}_x$ . Более того, технически малореально равномерно нагреть поток метана во внутренней камере до той же температуры, которая достигается во внешней камере сгорания водорода. Поэтому для окончательной проработки конструкции установки нужны более точные инженерные расчёты кинетических, термодинамических, теплообменных и газодинамических процессов в данном устройстве.

Экономическая целесообразность такого цикла будет определяться, с одной стороны, снижением получаемой энергии с одного моля метана с учётом реального к.п.д. по сравнению с таковой при обычном сгорании метана, а с другой стороны — ценой вырабатываемого углеродного наноматериала и отсутствием штрафов за выбросы углекислого газа в атмосферу.

## 5. Заключение

Несмотря на почти полуторавековую историю изучения детонации, это сложное явление до сих пор открывает свои новые, неисследованные стороны. Экспериментально обнаруженная и детально исследованная авторами настоящего обзора детонационная волна конденсации представляет собой совершенно новый тип этого явления, обладающий целым рядом специфических особенностей. Как указывалось во введении, обычная "физическая конденсация", несмотря на существенное тепловыделение, не может сформировать детонационную волну. Поэтому важнейшим условием возникновения детонационной волны конденсации является процесс "химической конденсации", при котором сильно пересыщенный пар образуется в результате быстрых реакций распада исходных молекул за фронтом ударной волны. Последующее тепловыделение при мгновенной, "взрывной", конденсации этого пара и формирует детонационную волну. Разумеется, такие условия могут реализоваться только для экзотермических исходных веществ, в качестве которых рассмотрены недоокись углерода  $\text{C}_3\text{O}_2$  и ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Ещё одним важнейшим условием возникновения и поддержания детонационной волны конденсации является то, что лимитирующей стадией ("узким горлом") всего процесса должен быть именно процесс образования пара



вследствие экспоненциально ускоряющихся с возрастанием температуры реакций диссоциации. При этом наблюдаемая скорость тепловыделения также будет резко увеличиваться с возрастанием температуры, что является необходимым условием формирования детонации. Одна из особенностей детонационной волны конденсации состоит в том, что когда интенсивность тепловыделения увеличивается настолько, что температура смеси приближается к температуре сублимации конденсированных наночастиц, скорость конденсации снижается и волна затухает. В обзоре проведён анализ особенностей кинетики химической конденсации в недоокиси углерода и ацетилене и представлена упрощённая модель этого процесса, позволяющая описать температурные зависимости скорости химической конденсации за ударными волнами, определяющие возможность формирования детонационной волны.

Необходимо отметить, что, несмотря на все отличия детонационной волны конденсации от классической детонации, термодинамика и газодинамика этого процесса полностью подчиняются тем же самым законам и достаточно хорошо описываются в рамках одномерной теории Зельдовича – Неймана – Дёринга, а параметры установившейся детонационной волны неплохо согласуются с параметрами Чепмена – Жуге.

И наконец, ещё одной важной особенностью детонационной волны конденсации, открывающей интересные перспективы практического использования этого процесса, является то, что, в отличие от продуктов классической детонации углеводородных топлив, основанной на реакциях окисления, продукты такой детонации не содержат окислов углерода, и, следовательно, данный процесс может быть положен в основу разработки принципиально нового экологически чистого энергетического цикла. В разделе 4 приведены качественные соображения о различных вариантах организации такого цикла и принципиальные схемы энергетических установок, использующих энергию конденсации углерода.

Авторы выражают благодарность А.В. Емельянову, А.В. Дракону, Е.Ю. Михеевой (все — Объединённый институт высоких температур РАН) и Х. Яндер (Геттингенский университет) — соавторам оригинальных статей, использованных при написании обзора. Обзор работ по детонационной волне конденсации выполнен при финансовой поддержке грантом в форме субсидии на проведение крупного научного проекта по приоритетным направлениям научно-технологического развития № 13.1902.21.0035. Анализ данных по образованию углеродных наночастиц при пиролизе ацетилена выполнен при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) в рамках проекта РФФИ-ННИО № 20-58-12003.

## Список литературы

- Berthelot M, Vielle P *Ann. Chim. Phys.* 5 **28** 289 (1881)
- Mallard E, Le Chatelier H *Ann. Mines* 4 **8** 274 (1883)
- Michelson W *Ann. Physik* **273** (5) 1 (1889)
- Chapman D L *Phil. Mag.* 5 **47** 90 (1899)
- Jouguet E J. *Math. Pures Appl.* 6 **1** 347 (1905)
- Зельдович Я Б *ЖЭТФ* **10** 542 (1940)
- Von Neumann J *Collected Works* Vol. 6 (Gen. Ed. A H Taub) (New York: Pergamon Press, 1963) p. 203
- Döring W *Ann. Physik* **435** 421 (1943)
- Зельдович Я Б, Компанец А С *Теория детонации* (М.: ГИТТЛ, 1955); Пер. на англ. яз.: Zeldovich Ia B, Kompaneets A S *Theory of Detonation* (New York: Academic Press, 1960)
- Щелкин К И *УФН* **87** 273 (1965); Shchelkin K I *Sov. Phys. Usp.* **8** 780 (1966)
- Солоухин Р И *УФН* **80** 525 (1963); Soloukhin R I *Sov. Phys. Usp.* **6** 523 (1964)
- Oppenheim A K "Detonations", in *Dynamics of Combustion Systems* (Berlin: Springer, 2008) p. 299
- Lee J H S *The Detonation Phenomenon* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2008)
- Shepherd J E *Proc. Combust. Inst.* **32** 83 (2009)
- Зельдович Я Б *ЖТФ* **10** 1453 (1940)
- Roy G D et al. *Prog. Energy Combust. Sci.* **30** 545 (2004)
- Smirnov N, in *Advanced Combustion and Aerothermal Technologies* (NATO Science for Peace and Security Ser. C, Eds N Syred, A Khalatov) (Dordrecht: Springer, 2007) p. 353
- Wolański P *Proc. Combust. Inst.* **34** 125 (2013)
- Долматов В Ю *Усп. химии* **76** 375 (2007); Dolmatov V Yu *Russ. Chem. Rev.* **76** 339 (2007)
- Сычевский В А *Теплофизика высоких температур* **46** 751 (2008); Sychevskii V A *High Temp.* **46** 686 (2008)
- Куликовский А Г, Пашенко Н Т *Изв. РАН. Механика жидкости и газа* (5) 170 (2005); Kulikovskii A G, Pashchenko N T *Fluid Dyn.* **40** 818 (2005)
- Дианов Е М др. *Письма в ЖЭТФ* **83** 84 (2006); Dianov E M et al. *JETP Lett.* **83** 75 (2006)
- Фортов В Е *ДАН СССР* **318** 1162 (1991); Fortov V E *Sov. Phys. Dokl.* **36** 469 (1991)
- Wagner H, in *Fundamental Data Obtained from Shock-Tube Experiments* (AGARDograph, No. 41, Ed. A Ferri) (Oxford: Pergamon Press, 1961)
- Кнорре В Г, Копылов М С, Теснер П А *Физика горения и взрыва* **13** 863 (1977); Knorre V G, Kopylev M S, Tesner P A *Combust. Explos. Shock Waves* **13** 732 (1977)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* 3-е изд., испр. (М.: Наука, 1986); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Fluid Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1987)
- Berthelot M, Le Chatelier H L *Comptes Rendus* **129** 427 (1899)
- Friedrichs G, Wagner H Gg *Z. Phys. Chem.* **203** 1 (1998)
- Doerge K J, Tanke D, Wagner H Gg *Z. Phys. Chem.* **212** 219 (1999)
- Deppe J et al. *Proc. Combust. Inst.* **28** 2515 (2000)
- Deppe J et al. *Z. Phys. Chem.* **214** 1129 (2000)
- Deppe J et al. *Z. Phys. Chem.* **216** 641 (2002)
- Emelianov A V et al. *Z. Phys. Chem.* **217** 893 (2003)
- Emelianov A V et al. *Proc. Combust. Inst.* **30** 1433 (2005)
- Вагнер Х Г и др. *Химическая физика* **23** (9) 62 (2004)
- Emelianov A V et al. *Proc. Combust. Inst.* **31** 649 (2007)
- Дракон А В и др. *Физико-химическая кинетика в газовой динамике* **5** (2007) [https://chemphys.edu.ru/issues/2007-5/articles/37/#en\\_overview](https://chemphys.edu.ru/issues/2007-5/articles/37/#en_overview)
- Gaydon A G, Hurler I R *The Shock Tube in High-Temperature Chemical Physics* (New York: Reinhold Publ. Corp., 1963); Пер. на русск. яз.: Гейдон А, Герл И *Ударная труба в химической физике высоких температур* (М.: Мир, 1966)
- Lee S C, Tien C L *Symp. Intern. Combust.* **718** 1159 (1981)
- Емельянов А В и др. *Письма в ЖЭТФ* **87** 556 (2008); Emel'yanov A V et al. *JETP Lett.* **87** 470 (2008)
- Emelianov A V et al. *Phys. Rev. E* **79** 035303 (2009)
- Емельянов А В, Еремин А В, Фортов В Е *Инженерно-физический журн.* **83** 1130 (2010); Emel'yanov A V, Eremin A V, Fortov V E *J. Eng. Phys. Thermophys.* **83** 1197 (2010)
- Emelianov A V et al. *Proc. Combust. Inst.* **33** 525 (2011)
- Власов П А, Карасевич Ю К, Смирнов В Н *Кинетика и катализ* **45** (5) 668 (2000); Vlasov P A, Karasevich Yu K, Smirnov V N *Kinetics Catalysis* **45** 628 (2004)
- Sojka J et al. *Combust. Sci. Technol.* **158** 439 (2000)
- Крестинин А В, Моравский А П, Теснер П А *Хим. физика* **17** (9) 70 (1998)
- Глушко В П (Отв. ред.) *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Справочник Т. 2, Кн. 1 (М.: Наука, 1978)
- Martin J M L, Taylor P R J. *Chem. Phys.* **102** 8270 (1995)
- Chase M W (Jr.) *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1951 (1998)

50. Graham S C, Homer J B, Rosenfeld J J. *Proc. R. Soc. Lond. A* **344** 259 (1975)
51. Зверев И Н, Смирнов Н Н *Газодинамика горения* (М.: Изд-во МГУ, 1987)
52. Иванов Б А *Физика взрыва ацетилена* (М.: Химия, 1969)
53. Penny E *Discuss. Faraday Soc.* **22** 157 (1956)
54. Cummings G A, Hall A R, Straker R A *Symp. Int. Combust.* **8** 503 (1962)
55. Кнорре В Г, Ляхов А Г *Физика горения и взрыва* **14** (2) 151 (1978); Knorre V G, Lyakhov A G *Combust. Explos. Shock Waves* **14** 263 (1978)
56. Емельянов А В, Еремин А В, Фортвов В Е *Письма в ЖЭТФ* **92** 101 (2010); Emel'yanov A V, Eremin A V, Fortov V E *JETP Lett.* **92** 97 (2010)
57. Yoshizawa Y, Kawada H, Kurokawa M *Symp. Int. Combust.* **17** 1375 (1979)
58. Knorre V G et al. *Symp. Int. Combust.* **26** 2303 (1996)
59. Fussey D E, Gosling A J, Lampard D *Combust. Flame* **32** 181 (1978)
60. Tanzawa T, Gardiner W C (Jr.) *Symp. Int. Combust.* **17** 563 (1979)
61. Frenklach M et al. *Combust. Flame* **54** 81 (1983)
62. Krestinin A V *Combust. Flame* **121** 513 (2000)
63. Vlasov P A, Warnatz J *Proc. Combust. Inst.* **29** 2335 (2002)
64. Frenklach M, Wang H *Symp. Int. Combust.* **23** 1559 (1991)
65. Еремин А В *Теплофизика высоких температур* **51** 747 (2013); Eremin A V *High Temp.* **51** 673 (2013)
66. Emelianov A et al. *Proc. Combust. Inst.* **35** 1753 (2015)
67. Eremin A et al. *Appl. Phys. B* **104** 285 (2011)
68. Смирнов Б М *УФН* **181** 713 (2011); Smirnov B M *Phys. Usp.* **54** 691 (2011)
69. Eremin A V *Prog. Energy Combust. Sci.* **38** 1 (2012)
70. Benson S W *Int. J. Chem. Kinet.* **21** 233 (1989)
71. Babushok V I, Miziolek A W *Combust. Flame* **136** 141 (2004)
72. Emelianov A et al. *Proc. Combust. Inst.* **29** 2351 (2002)
73. Вагнер Х Г и др. *Кинетика и катализ* **44** 509 (2003); Wagner H et al. *Kinetics Catalysis* **44** 463 (2003)
74. Власкин М С и др. *Теоретические основы химической технологии* **55** (2) 251 (2021)
75. Голуб В В и др. *Теплофизика высоких температур* **53** (3) 383 (2015); Golub V V et al. *High Temp.* **53** 363 (2015)
76. Антонов В Н, Лapidус А С *Производство ацетилена* (М.: Химия, 1970)
77. Харламов В В, Алипов Н Е, Коновалов Н И *Окислительный пиролиз метана до ацетилена* (М.: Химия, 1968)
78. Eremin A, Mikheyeva E, Selyakov I *Combust. Flame* **193** 83 (2018)
79. Eremin A, Mikheyeva E *Combust. Sci. Technol.* **191** 2226 (2019)
80. Емельянов А В и др. *Докл. РАН* **490** 47 (2020); Emelianov A V et al. *Dokl. Phys. Chem.* **490** 1 (2020)
81. Cuoci A et al. *Comut. Phys. Commun.* **192** 237 (2015)
82. Cuoci A et al. *Energy Fuels* **27** 7730 (2013)
83. Saggese C et al. *Combust. Flame* **162** 3356 (2015)
84. Saggese C et al. *Energy Fuels* **28** 1489 (2014)

## Detonation wave of condensation

A.V. Eremin<sup>(a)</sup>, V.E. Fortov

Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,  
ul. Zhorskaya 13/19, 127412 Moscow, Russian Federation  
E-mail: <sup>(a)</sup>eremin@jiht.ru

In a number of recent studies by the authors, a new physical phenomenon has been discovered and investigated in detail — the formation of a detonation wave during the condensation of highly supersaturated carbon vapor. The essence of the phenomenon is that an initiating shock wave propagating through an exothermic carbon compound (for example, carbon suboxide  $C_3O_2$  or acetylene  $C_2H_2$ ), as a result of its rapid dissociation, yields a highly supersaturated carbon vapor; the energy released during its condensation forms and maintains a detonation wave. This review describes in detail the results of experimental studies and their analysis based on the detailed kinetics and thermodynamics of the processes occurring and the one-dimensional Zeldovich–Neumann–Döring (ZND) theory of detonation. The potential to practically use the discovered phenomenon is discussed.

**Keywords:** detonation, shock wave, chemical condensation, carbon suboxide, acetylene, carbon, supersaturated vapor, nanoparticles, kinetics, thermodynamics

PACS numbers: 47.40.Rs, 64.70.fm, **82.60.**–s

Bibliography — 84 references

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **191** (11) 1131–1152 (2021)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.02.038936>

Received 26 November 2020, revised 16 January 2021

*Physics–Uspekhi* **64** (11) (2021)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.02.038936>