

К 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Я.Б. ЗЕЛЬДОВИЧА

От горения и детонации к окислам азота

М.Ф. Иванов, А.Д. Киверин, Б.А. Клумов, В.Е. Фортгов

Прослеживается развитие идей Я.Б. Зельдовича в современных исследованиях физики горения и детонации газовых смесей. Показана фундаментальная роль сформулированной Я.Б. Зельдовичем концепции спонтанной волны горения в задачах исследования нестационарных процессов инициирования различных режимов горения и определения энергетических и концентрационных пределов воспламенения горючих газообразных смесей. Показано, как вывод Я.Б. Зельдовича о ведущем влиянии растяжения фронта горения на ускорение пламени в каналах позволил по-новому объяснить переход от дозвукового горения к детонации в высокоактивных газовых смесях. Большинство представленных результатов получено методами математического моделирования, что дало возможность распространить теоретические представления Я.Б. Зельдовича на процессы горения в реальных газовых смесях, характеризующихся чрезвычайно сложным описанием происходящих в них химических реакций и газодинамических течений. В заключение на примере молниевых разрядов рассмотрен модифицированный механизм Зельдовича, с помощью которого оценивается количество окиси азота, образовавшейся при разряде молнии.

PACS numbers: 52.80.Mg, 82.33.Vx, 88.20.jj

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201403c.0247

Содержание

1. Введение (247).
 2. Нестационарные процессы горения газовых смесей (247).
 - 2.1. Процессы воспламенения и установление различных режимов горения.
 - 2.2. Иницирование волн горения локализованными тепловыми источниками энергии.
 - 2.3. Воспламенение вблизи концентрационных пределов.
 3. Ускорение пламени и формирование детонации в каналах (255).
 4. Образование окислов азота в нагретом воздухе (258).
 5. Заключение (263).
- Список литературы (263).

1. Введение

Из большого количества научных трудов Якова Борисовича Зельдовича, ставших классическими в самых разных областях физики — от газовой динамики до космологии, выделяется цикл работ, посвящённых горению и детонации. Яков Борисович на протяжении своей столь яркой и поразительно продуктивной творческой жизни живо интересовался судьбой науки о горении и детонации, шутливо называя её вечно зелёной темой. Обращаясь к этой тематике на протяжении почти 40 лет начиная с 1930-х годов, Я.Б. Зельдович фактически создал фундамент современной науки о горении газовых и конденса-

рованных сред, причём результаты, полученные в его работах начиная с самых ранних, сразу же становились классическими и не требовали пересмотра. Сложные нелинейные взаимосвязи, определяющие экзотермические процессы как в дозвуковом дефлаграционном, так и в сверхзвуковом детонационном режимах горения, нашли у Я.Б. Зельдовича предельно ясное и наглядное описание. На качественном уровне это позволило ответить на принципиальные вопросы, на протяжении многих лет возникавшие в прикладных задачах. Количественный и более детальный теоретический анализ проблемы стал возможен только с появлением высокопроизводительной вычислительной техники.

Попытаемся в настоящем обзоре проследить, какую роль играют результаты и концепции, сформулированные Я.Б. Зельдовичем, на современном этапе исследований в решении ряда задач горения и детонации газообразных горючих смесей.

2. Нестационарные процессы горения газовых смесей

Имеющее более чем столетнюю историю активное исследование процессов горения газовых смесей объясняется определяющей ролью этих процессов в задачах повышения эффективности работы широкого класса энергетических устройств и задачах снижения рисков и степени ущерба от тяжёлых промышленных аварий. К настоящему времени сформировались достаточно устойчивые теоретические представления о процессах, определяющих стационарные режимы горения и детонации. Однако в реальной ситуации ограниченных объёмов (будь то камера сгорания двигателя, хранилище газообразного горючего, угольная шахта или реакторный

М.Ф. Иванов, А.Д. Киверин, Б.А. Клумов, В.Е. Фортгов.
Объединённый институт высоких температур РАН,
ул. Ижорская 13, 125412 Москва, Российская Федерация
E-mail: ivanov_mf@mail.ru, alexeykiverin@gmail.com,
klumov@mpe.mpg.de, fortov@ras.ru

Статья поступила 13 декабря 2013 г.,
после доработки 14 января 2014 г.

зал атомной электростанции (АЭС) и т.п.) распространение волн горения представляет собой последовательность нестационарных, в том числе переходных, режимов, обусловленных большим разнообразием нелинейно взаимодействующих между собой физико-химических факторов. Ниже мы рассмотрим развитие горения газобразных смесей на протяжении всего процесса — от воспламенения до перехода от медленного горения к детонации. Наш анализ будет основываться главным образом на результатах математического моделирования горения водородно-кислородных и водородно-воздушных смесей.

В современной теории стационарных режимов горения основополагающими являются работы Я.Б. Зельдовича по теории распространения стационарных волн горения [1–5] и детонации [6]. Для объяснения физики нестационарных процессов воспламенения, горения и детонации важными являются решённые Я.Б. Зельдовичем задачи об условиях распространения экзотермической реакции по смеси в виде волны и о режимах горения в неравномерно нагретом газе [7].

2.1. Процессы воспламенения и установление различных режимов горения

Отталкиваясь от результатов работы А.Н. Колмогорова, И.Г. Петровского, Н.С. Пискунова [8] о предельных решениях уравнения диффузии с источником членом, Я.Б. Зельдович ввёл понятие скорости распространения волны горения как промежуточной асимптотики, верной в течение ограниченного промежутка времени в ограниченной области пространства с ограниченной точностью. Выбранный подход позволил ему сформулировать концепцию спонтанной волны горения [7], заключающуюся в том, что в средах с неоднородным распределением скорости реакции порождающая волну горения реакция начинается неодновременно и независимо в каждой из точек пространства. Начало экзотермической реакции соответствует точке с минимальным временем индукции τ_{ind} (временем начала стадии интенсивной экзотермической реакции, обусловленной рекомбинацией накопленных на стадии индукции радикалов). Таким образом, воспламенение в каждой точке пространства происходит с некоторой задержкой по отношению к соседней точке, в которой скорость реакции выше. В случае, когда характеристики среды таковы, что имеет место отрицательный градиент скорости реакции (например, вследствие падения температуры или отклонения концентрации горючей компоненты от стехиометрического значения), скорость распространения спонтанной волны реакции выражается как

$$U_{\text{sp}} = \left| \frac{d\tau_{\text{ind}}}{dx} \right|^{-1}. \quad (1)$$

Для заданной химически активной смеси скорость спонтанной волны реакции не зависит от теплопроводности, диффузии или скорости звука и определяется только величиной начальной неоднородности температуры. Рассматривая движение спонтанной волны по градиенту температуры, можно получить энергетические критерии воспламенения, задавая градиент концентрации; аналогичным образом выводятся концентрационные критерии. В случае ненулевого градиента температуры [7] скорость спонтанной волны определяется исключи-

тельно его величиной и особенностями протекания экзотермической реакции в зависимости от температуры ($d\tau_{\text{ind}}/dx = (\partial\tau_{\text{ind}}/\partial T) \partial T/\partial x$).

Естественно выделить два крайних случая: с $\partial T/\partial x = 0$ и $\partial T/\partial x \rightarrow \infty$. Нулевой градиент температуры соответствует случаю объёмного взрыва, при котором реакция во всех точках пространства инициируется синхронно, малое отклонение градиента от нуля даёт существенно сверхзвуковую волну экзотермической реакции, создающую за своим фронтом волну давления. Образующаяся в результате волновая структура асимптотически формируется в детонационную волну [9]. Бесконечный градиент соответствует инициированию волны горения точечным источником в смеси, не реагирующей при начальной температуре. В последнем случае спонтанной волны не возникает, а формируется волна нормального горения, распространяющаяся благодаря теплопроводности и диффузии, и задача сводится к задаче о тепловом распространении пламени [1–5].

Таким образом, скорости волн горения, инициируемых пространственной неоднородностью температуры, ограничены снизу скоростью нормального горения, а сверху, соответственно — скоростью детонации Чепмена–Жуге. Вопрос об инициировании других возможных режимов горения, от медленного до детонационного, в зависимости от начальных неоднородных условий в горючей смеси впервые был поставлен в работе [7].

Для модели одноступенчатой экзотермической реакции Я.Б. Зельдович предложил следующую классификацию режимов горения в зависимости от начальных условий, определяющих соотношения между скоростью спонтанной волны горения U_{sp} и характерными скоростями задачи: нормальной скоростью ламинарного пламени U_f , скоростью звука в невозмущённой среде a_f и скоростью детонации Чепмена–Жуге U_{CJ} .

I. При $U_{\text{sp}} > U_{\text{CJ}}$, т.е. при приближении к пределу нулевого градиента температуры, образуется так называемая недосжатая волна детонации с давлением за фронтом волны, меньшим p_{CJ} , но большим, чем давление при адиабатическом взрыве.

II. При $a_f \leq U_{\text{sp}} \leq U_{\text{CJ}}$ волна экзотермической реакции распространяется со сверхзвуковой скоростью, что определяет близость характерных химического и газодинамического временных масштабов ($t_{\text{chem}} = L/U_{\text{sp}}$ и $t_{\text{gas}} \sim L/a_f$). Волна давления, образующаяся в результате энерговыделения в зоне реакции, может усиливаться синхронно с выделением энергии и после переходного периода может сформировать волну детонации Чепмена–Жуге. Этот режим, который впервые был продемонстрирован численно в [9], позднее неоднократно привлекал внимание исследователей в области прямого инициирования детонации.

III. При $U_f < U_{\text{sp}} \ll a_f$ волна реакции распространяется с дозвуковой скоростью, звуковые волны на характерных химических масштабах успевают выравнять давление и влияние газодинамических эффектов оказывается несущественным. Давление в зоне реакции остаётся почти постоянным, но, поскольку скорость реакции имеет отличное от нуля конечное значение перед фронтом волны, реализуется режим "быстрого горения" со скоростью $U_{\text{sp}} > U_f$, являющийся, согласно [7], промежуточной асимптотикой.

IV. При $U_{\text{sp}} < U_f \ll a_f$, как отмечалось выше, спонтанной волны не возникает, распространение волны

реакции определяется исключительно процессами теплопроводности и диффузии и инициируется волна горения с нормальной скоростью U_f .

После появления работ Я.Б. Зельдовича [7, 9] задача об инициировании волн горения и детонации с применением концепции спонтанной волны горения неоднократно решалась аналитически и численно (см., например, [10–12]). В большинстве работ ставилась задача об определении условий формирования детонации с целью их применения для интерпретации механизмов прямого инициирования детонации, перехода от медленного горения к детонации или возникновения "стука" в камерах двигателей внутреннего сгорания (ДВС). В расчётах, как правило, использовались одноступенчатые модели экзотермической реакции, при этом отличие расчётных значений энергии воспламенения от измеренных в эксперименте достигало двух порядков. Большие ошибки при использовании одноступенчатых моделей экзотермических реакций вполне ожидаемы, так как столь упрощённые модели не отражают многих принципиальных особенностей механизмов реальных реакций. В работе [13] исследовалось инициирование детонации в смесях, горение которых описывается двухступенчатой реакцией, что позволило на качественном уровне обосновать необходимость учёта механизма воспламенения для воспроизведения особенностей формирования детонации в горючих смесях.

Далее мы более подробно остановимся на описании механизмов формирования различных режимов горения водорода и углеводородных горючих смесей, детальная химическая кинетика воспламенения которых не может быть корректно описана одноступенчатой реакцией Аррениуса. Решению задачи спонтанного горения при наличии градиента температуры с учётом детального механизма протекания реакции на примере водородно-воздушной и водородно-кислородной смесей посвящены работы [14, 15].

В этом разделе изложение далее будет основываться на результатах работы [15]. Рассмотрим воспламенение водородно-кислородной смеси, для которой химическая кинетика является относительно простой, наиболее надёжной и хорошо изученной. В отличие от химической кинетики углеводородных топлив, включающей в себя до нескольких тысяч реакций для нескольких сотен промежуточных компонентов, кинетика водорода обычно описывается двумя десятками реакций для восьми базовых реагентов: H_2 , O_2 , H_2O , H , O , OH , HO_2 , H_2O_2 (см., например, [16–19]).

При нормальных условиях реакция водорода с кислородом проходит в две глобальные стадии: 1) распад реагентов смеси с образованием и накоплением радикалов, протекающий практически без выделения энергии, и 2) следующая за распадом стадия экзотермических реакций рекомбинации радикалов и обрыва цепей. Экзотермическая реакция при заданных температуре и давлении начинается по истечении определённого периода — времени индукции τ_{ind} , которое изменяется вдоль градиента температуры, что и определяет формирование спонтанной волны горения. Зависимость времени индукции от температуры при фиксированном составе смеси и давлении имеет особенность, определяемую температурой T_1 , при которой время индукции становится порядка времени экзотермической реакции. Иногда эту характеристику называют "продлённым второй предел воспла-

менения". Для стехиометрической смеси водорода с кислородом или воздухом T_1 порядка 1100–1200 К. При $T > T_1$ времена индукции малы и их зависимость от температуры является довольно пологой, ввиду этого на участке градиента температуры с $T > T_1$ следует ожидать довольно высоких скоростей спонтанной волны горения (величина $\partial\tau_{ind}/\partial T$ мала), уменьшающихся по мере продвижения вдоль градиента температуры в область меньших температур и, как следствие, бóльших времён индукции. При переходе в низкотемпературную область ($T < T_1$) скорость спонтанной волны будет падать скачком. Таким образом, следует ожидать качественных различий в динамике процесса при задании в максимуме температуры на градиенте $T^* < T_1$ и $T^* > T_1$.

С учётом реальных механизмов химической кинетики для более детального теоретического анализа возникновения тех или иных режимов распространения волн горения необходимо привлекать методы математического моделирования. Будем рассматривать классическую одномерную постановку задачи об инициировании волны горения в горючей газовой смеси при заданном начальном линейном градиенте температуры [7, 9]. Начальные условия при $t = 0$ определяют градиент температуры в покоящейся горючей смеси при постоянном давлении:

$$T(x, 0) = T^* - \frac{(T^* - T_0)x}{L}, \quad 0 < x < L, \quad (2)$$

$$p(x, 0) = p_0, \quad (3)$$

$$u(x, 0) = 0. \quad (4)$$

Левая граница, $x = 0$, полагается твёрдой адиабатической стенкой, на которой начальная температура максимальна, $T(0, 0) = T^*$. Неоднородность (градиент) температуры характеризуется максимальной температурой T^* , фоновой температурой T_0 и линейным масштабом неоднородности L ("протяжённостью" градиента). Математическая модель включает в себя полную систему уравнений Навье–Стокса вязкой сжимаемой среды с учётом теплопроводности, многокомпонентной диффузии, реальных уравнений состояния и кинетики химической реакции окисления. Система уравнений решалась численно с помощью лагранжево-эйлерова метода. Корректность результатов обеспечивалась выбором достаточно мелкой пространственной сетки и контролировалась сравнением результатов тестовых расчётов с данными физических экспериментов.

Рассмотрим вначале случай $T^* > T_1$, наиболее приближенный к условиям воспламенения в природе и эксперименте ($T^* > 1200$ К). При достаточно пологих градиентах температуры (высоких, сверхзвуковых, скоростях U_{sp}) спонтанная волна горения генерирует за своим фронтом волну давления, которая по мере торможения спонтанной волны горения нагоняет её и при пересечении фронта спонтанной волны в области $T = T_1$ формирует ударную волну (рис. 1). При этом спонтанный механизм распространения волны горения сменяется газодинамическим в потоке за фронтом отходящей ударной волны. В зависимости от величины скорости спонтанной волны реакции, определяемой градиентом температуры, в точке её максимального торможения в области с $T \sim T_1$ могут реализоваться различные режимы распространения образующихся волн горения.

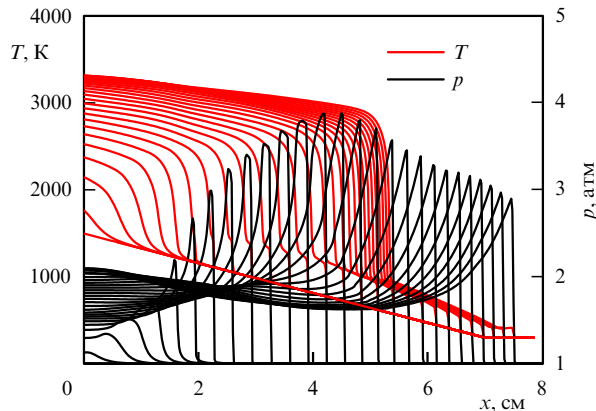


Рис. 1. (В цвете онлайн.) Спонтанная волна горения, распространяясь вдоль градиента температуры, генерирует за своим фронтом волну давления, которая по мере торможения спонтанной волны горения нагоняет её и при пересечении её фронта формирует ударную волну. При этом спонтанный механизм распространения волны горения сменяется газодинамическим в потоке за фронтом отходящей ударной волны. Эволюция профилей температуры (красные кривые) и давления (чёрные кривые) представлена для случая инициирования волны горения в водородно-кислородной смеси при $a_f < \min U_{sp} < a^*$ на температурном градиенте с $L = 7$ см, $T_0 = 300$ К, $T^* = 1500$ К. Профили приведены с временным шагом 2 мкс.

При этом выделяют следующие характерные масштабы скорости, определяющие критерии формирования того или иного режима горения: скорость звука a_{CJ} в точке Чепмена–Жуге стационарной детонации, скорость звука a_N в точке Неймана, скорость звука a_b в продуктах горения, скорости звука в невозмущённой среде в нижней ($a_f = a(T_0)$) и верхней ($a^* = a(T^*)$) точках градиента температуры и нормальная скорость горения U_f (скорость ламинарного пламени). Число рассматриваемых характерных масштабов здесь больше, чем в классификации режимов по Я.Б. Зельдовичу, основанной на одноступенчатой модели реакции, что позволяет теперь получить уточнённую для случая детального механизма реакции классификацию реализующихся режимов горения:

1. При $\min U_{sp} > a_{CJ}$ образующаяся волна горения при пересечении её ударной волной распространяется со скоростью, превышающей скорость звука в точке Чепмена–Жуге, что определяет условия для синхронизации этих двух волн и формирования детонационного комплекса согласно условиям стационарной детонации Чепмена–Жуге [6]. Таким образом, мы имеем режим прямого инициирования детонации.

2. При $a^* < \min U_{sp} < a_{CJ}$ формирующаяся волна горения ускоряется в потоке за отходящей ударной волной, что обуславливает переход горения в детонацию. При этом возможны два сценария:

а) при $a^* < \min U_{sp} < a_N$ волна реакции ускоряется в потоке за отходящей ударной волной начиная со скорости, близкой к локальной скорости звука a_b (при характерных температурах воспламенения $1200 < T < 1500$ К $a^* \leq a_b$). При достижении скоростью фронта реакции величины локальной скорости звука возмущения, генерируемые ускоряющимся в потоке пламенем, "запираются" в зоне реакции сверхзвуковым потоком впереди фронта, что приводит к сверхэкспоненциальному возрастанию давления в зоне реакции и формированию ударной волны, преодолевающей звуковой барьер и за-

пускающей детонацию в свежей смеси (этот механизм впервые был сформулирован при решении задачи об ускорении пламени в каналах [20], которая более подробно будет рассмотрена ниже). Отметим, что при температурах $T^* > 1500$ К скорость звука в верхней точке градиента становится больше скорости звука в продуктах горения, $a^* > a_b$, что приводит к необходимости замены в критерии $a^* < \min U_{sp} < a_N$, соответственно, нижней границы a^* скоростью звука в продуктах горения a_b ;

б) при $a_N < \min U_{sp} < a_{CJ}$ образуется состоящая из ударной волны и зоны реакции квазистационарная структура, которая при распространении вниз по градиенту температуры перестраивается в детонационную волну. Такой режим является естественным проявлением соотношения для скорости волны горения $U_w > a_N$, где a_N определяет положение фронта детонации, за которым начинается экзотермическая реакция.

3. При $a_f < \min U_{sp} < a^*$ (см. рис. 1) ускорения фронта пламени до локальной скорости звука и формирования пика давления в зоне реакции не происходит. Сформированная ударная волна уходит вперёд, сжимая и прогревая газ, по которому движется "быстрая" волна горения, являющаяся промежуточной асимптотикой.

4. При $U_f < \min U_{sp} < a_f$ волна давления обгоняет дозвуковую волну реакции и движется вперёд в виде волны сжатия без перехода в ударную волну на масштабе градиента температуры. В этом случае реакция распространяется при практически постоянном давлении в режиме "быстрой" волны горения, являющейся промежуточной асимптотикой со скоростью $U_w > U_f$.

5. При $\min U_{sp} < U_f$ скорость переноса тепла за счёт теплопроводности больше скорости спонтанной волны горения, формируется волна дефлаграции, распространяющаяся благодаря теплопроводности с нормальной скоростью $U_w = U_f$. Зажигание волны горения ограничено снизу минимальным размером области нагрева, при котором скорость отвода тепла становится больше скорости распространения реакции за счёт теплопроводности.

В более ранних работах [7, 9–12], выполненных в приближении одноступенчатой кинетики, тепловыделение происходит с самого начала в каждой точке области температурного градиента и, соответственно, газодинамика "запускается" сразу вдоль всего градиента. Волна давления в случае одноступенчатой модели зарождается не позади спонтанной волны, как в детальной химической модели, а сразу во всей области градиента, в том числе и впереди фронта спонтанной волны, следовательно, уже с самого начала газодинамика играет определяющую роль. В результате изменяется динамика режимов генерации ударных и детонационных волн (режимы 1–3 в соответствии с приведённой выше классификацией) и, как следствие, меняется протяжённость температурного градиента, необходимая для инициирования детонации. Одноступенчатая модель даёт меньшее значение этой величины по сравнению с протяжённостью температурного градиента, вычисленной по модели с детальной химической кинетикой [14, 15].

Перейдём теперь к рассмотрению случая с температурой в вершине градиента $T^* \lesssim T_1$. Как показывают результаты численного решения [15], при низких температурах в области воспламенения для инициирования режимов с формированием ударных и детонационных

волн требуется значительно более пологий и протяжённый температурный градиент. При этом само формирование режимов отличается от такового в случае градиента с высокой температурой T^* . При низкой температуре в верхней точке градиента длительность стадии индукции может быть на несколько порядков больше, чем при более высокой температуре. Однако более важным качественным отличием является то, что при понижении температуры и переходе через "продлённый второй предел воспламенения" стадия индукции становится более длительной по сравнению со стадией рекомбинации радикалов с выделением тепла. До формирования устойчивого фронта экзотермической реакции уже на стадии индукции имеет место выделение небольшой энергии вдоль всей области градиента, что формирует волну давления с максимумом в начальной точке этой области $x = 0$. Таким образом, непосредственно после начала распространения волны экзотермической реакции вдоль области градиента температуры волна давления обгоняет её (при низких температурах $U_{sp} < a^*$), формируя ударную волну впереди фронта реакции. При этом интенсивность ударной волны определяется скоростью реакции в точке $x = 0$. Описанный режим формирования горения аналогичен реализуемому в случае одноступенчатой экзотермической реакции режиму, в котором определяющую роль играет газодинамика, а не механизм Я.Б. Зельдовича.

При воспламенении газовой смеси локализованными источниками энергии немаловажным фактором является изменение характера теплового взрыва с повышением давления в области подвода энергии. При низких давлениях высокотемпературный диапазон определяет условия инициирования так называемого невырожденного теплового взрыва, при котором время индукции значительно меньше времени воспламенения, включающего в себя время индукции и время экзотермической реакции. При переходе к температурам ниже "продлённого второго предела" время индукции становится меньше времени протекания экзотермических реакций и условия воспламенения соответствуют вырожденному тепловому взрыву, более близкому, как было показано выше, по механизму реализации к одноступенчатому взрыву, при котором время индукции не выделяется на фоне всего процесса воспламенения. При повышении давления преобладают тройные столкновения, определяющие в первую очередь экзотермические реакции рекомбинации радикалов. С возрастанием давления времена индукции и воспламенения уменьшаются несогласованно и "продлённый второй предел" смещается в область более высоких температур. Тепловой взрыв переходит в вырожденный.

Таким образом, качественная картина развития процесса воспламенения в случае низких давлений аналогична наблюдаемой при нормальном давлении и высокой температуре T^* . При этом протяжённость температурного градиента, требующаяся для реализации режимов с ударными и детонационными волнами, сильно возрастает, а "скоростные" пределы, разделяющие области разных режимов, определяются скоростями звука a_0 , a^* и $a_{СД}$.

Напротив, в случае высоких давлений картина развития процесса воспламенения становится похожей на реализующуюся в одноступенчатой модели или при низких значениях T^* , что приводит к уменьшению пре-

делов существования промежуточных режимов 2 и 3. При этом, поскольку для высоких давлений времена индукции значительно меньше, существенно уменьшаются и протяжённости областей градиента температуры, необходимые для реализации того или иного режима, в частности для прямого инициирования детонации. Так, при достаточно больших давлениях, ≥ 50 атм, становится возможным прямое инициирование детонации температурным градиентом в горячих точках размером 3–5 мм, что в работе [21] рассматривается как возможный механизм явления стука в ДВС.

2.2. Иницирование волн горения локализованными тепловыми источниками энергии

В разделе 2.1 на основе представления о спонтанной волне горения показано, как формируются различные режимы горения на неравномерном температурном фоне. В то же время само инициирование того или иного режима горения зависит от пространственно-временных характеристик источника энерговыделения. Анализ этой зависимости позволяет провести корректную оценку величины подводимой энергии и масштабов её локализации в пространстве и далее использовать концепцию Я.Б. Зельдовича применительно к описанию воспламенения от нестационарных источников энергии.

Временной ход подводимой энергии и её локализация в пространстве определяются физической природой источника (электрическая искра, лазерная искра, нагретая поверхность, ударная волна и т.д.). При этом по характеру воздействия на среду всё многообразие источников можно разделить на три класса: 1) короткие энергоёмкие импульсы; 2) короткие импульсы с малой энергией; 3) длительные импульсы. Если из всего разнообразия физико-химических процессов, имеющих место при интенсивных энерговыделениях, выделить наиболее значимые для расширения зоны горения на начальной стадии, то процесс инициирования горения можно свести только к приращению внутренней энергии (температуры) горючей смеси по заданному временному закону в заданной малой области пространства. Таким образом, можно ограничиться рассмотрением только источников тепловой энергии, как было принято в работах [22, 23]. В этом случае можно выделить четыре основных временных масштаба задачи, соотношением между которыми будет определяться формирование того или иного режима при заданных параметрах энергоподвода: 1) время подвода энергии Δt_Q ; 2) время задержки воспламенения t_{ign} , характеризующее длительность стадии индукции (τ_{ind}) с учётом темпа энерговыделения; 3) характерное акустическое время $t_a = L/a_f$, определяемое отношением размера области подвода энергии к локальной скорости звука; 4) характерное время распространения тепловой волны $\tau_T \sim L^2/\chi$, зависящее от температуропроводности χ .

Стоит отметить, что в зависимости от темпа энерговыделения воспламенение может возникнуть как после вложения всей энергии ($t_{ign} \geq \Delta t_Q$), так и в процессе энерговыделения ($t_{ign} \leq \Delta t_Q$). В последнем случае вложение энергии после воспламенения производится в горячих продуктах, что практически не сказывается на развитии сформированного в результате воспламенения режима горения. Таким образом, наиболее интересным является рассмотрение режимов энерговыложения с $\Delta t_Q \leq t_{ign}$. При высоком темпе энерговыложения ($\Delta t_Q \leq t_a$) и большой величине вкладываемой энергии

воспламенение будет определяться условиями теплового взрыва при полученных в результате энерговложения температуре и давлении. В случае малых темпов энерговложения ($\Delta t_Q \gg t_a$) давление будет успевать выравниваться и процесс воспламенения будет протекать в условиях постоянного давления. При умеренных темпах энерговложения и вкладываемых энергиях режим воспламенения будет определяться соотношениями между всеми указанными временными масштабами.

Быстрое вложение энергии за времена, много меньшие характерного акустического времени ($\Delta t_Q \leq t_{ign} \ll t_a$), даёт равномерное возрастание температуры и давления в области энерговложения, что приводит к реализации воспламенения по механизму объёмного взрыва внутри "горячего пятна". Температуры и давления в этом случае полностью определяются величиной вложенной энергии. После вложения энергии и следующей за этим фазы индукции происходит инициирование волны горения или детонации. В случае энерговложения, по времени приближающегося к акустическому ($\Delta t_Q \leq t_{ign} < t_a$), на границе горячего пятна и невозмущённой среды происходит распад разрыва, в результате образуется волна сжатия, распространяющаяся в невозмущённую среду, и волна разрежения, уносящая энергию из объёма горячего пятна. Такой сценарий, схожий со сценарием развития сильного взрыва, в случае формирования достаточно сильной ударной волны на границе горячего пятна может инициировать детонацию непосредственно за её фронтом. При меньшей интенсивности ударной волны возникает более интересный сценарий, представленный на рис. 2. Временная эволюция профилей температуры и давления в области горячего пятна ($L = 1$ см, $t_a \sim 20$ мкс) во время энерговложения показана на рис. 2а. Волна разрежения формирует пологие градиенты температуры и давления на масштабе порядка размера горячего пятна. При атмосферном давлении, $p_0 = 1$ атм, температурный градиент с полученным перепадом температуры и характерным размером $L = 1$ см не может привести к детонации [15], однако, ввиду того что давление нагретой смеси повышается во время энерговложения до ~ 4 атм, такой градиент обуславливает формирование детонации согласно механизму Зельдовича, как видно из рис. 2б.

В случае ультракоротких импульсов энерговложения ($t_{ign} \ll t_a$) ударная волна совместно с возникающей за её фронтом зоной реакции образуют детонационный комплекс, если скорость ударной волны на момент её выхода из области подвода энергии сравнима со скоростью звука в точке Чепмена–Жуге стационарной детонации или превышает её ($U_{sw} \geq a_{CJ}$). В случае более длительных ($t_{ign} < t_a$) и менее мощных импульсов в зоне поджига на сформированном достаточно пологом нисходящем градиенте, согласно механизму Я.Б. Зельдовича, образуется сверхзвуковая спонтанная волна горения, при этом формирование детонации проходит по тому же, представленному на рис. 2б, сценарию. В случае достаточно пологого градиента скорость спонтанной волны в точке её максимального торможения превышает скорость звука в точке Чепмена–Жуге, $\min U_{sp} > a_{CJ}$, что определяет скорости образующихся в этой точке ударной волны и волны горения, переходящей в детонацию. В окрестности детонационного предела экспериментально можно наблюдать формирование детонации, распространяющейся в "пересжатом" режиме, определяемом повышенными значениями парамет-

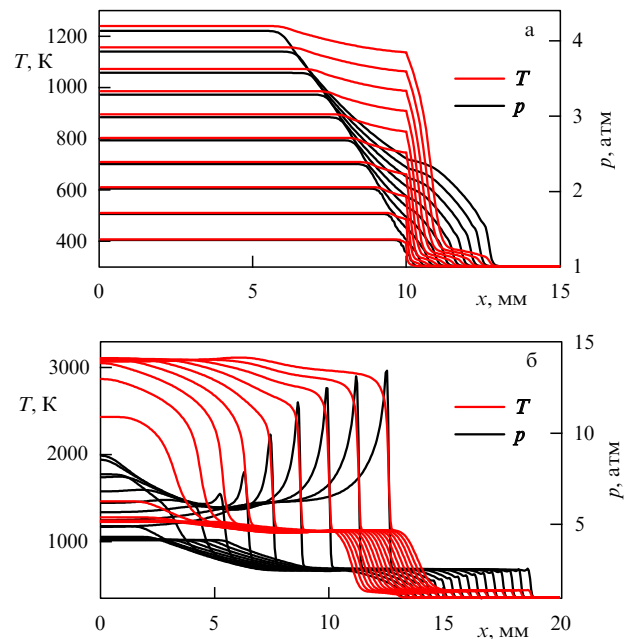


Рис. 2. (В цвете онлайн.) Иницирование детонации коротким энергоёмким импульсом происходит в две стадии: (а) на границе горячего пятна и невозмущённой среды происходит распад разрыва, формирующий волну сжатия, распространяющуюся в невозмущённую среду, и волну разрежения, при этом волна разрежения формирует пологий градиент температуры и давления на масштабе порядка размера горячего пятна; (б) детонация формируется на образовавшемся градиенте по механизму Я.Б. Зельдовича. Профили температуры (красные кривые) и давления (чёрные кривые) при инициировании волны детонации в водородно-кислородной смеси локализованным источником энергии, $L = 1$ см, $\Delta t_Q = 5$ мкс, приведены с шагом по времени 0,5 мкс.

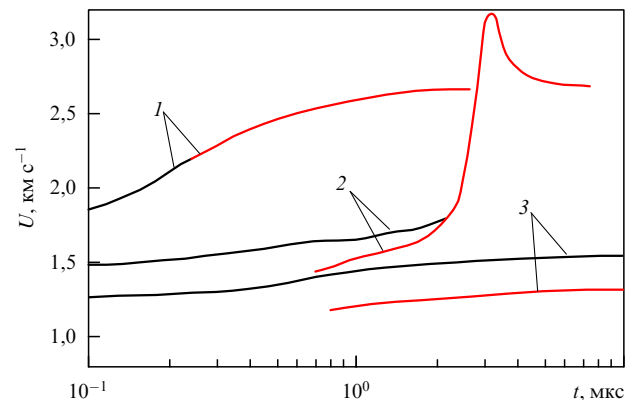


Рис. 3. (В цвете онлайн.) В случае ультракоротких импульсов энергии инициирование того или иного режима горения определяется интенсивностью образующейся в области энергоподвода ударной волны: при $U_{sw} \geq a_{CJ}$ формируется детонация (1); при меньшей интенсивности ударной волны в потоке за её фронтом распространяется волна горения, переходящая в детонацию (2) или распространяющаяся в быстром дефлаграционном режиме (3). Хронограммы скоростей волн реакции (красные линии) и давления (чёрные линии) показаны для случая воспламенения субмикросекундным ($\Delta t_Q = 0,1$ мкс) импульсом энергии, локализованным в области с $L = 1$ мм.

ров ($U_D > U_{CJ}$, $p_{CJ} > p_{CJ,0}$, $a_{CJ} > a_{CJ,0}$) [26]. На рисунке 3 приведены хронограммы скоростей ударной волны (УВ) и волны реакции (ВР) для трёх случаев: прямого инициирования стационарной детонации (1), формиро-

вания пересжатой детонации (2) и формирования медленного горения (3).

В случае вложения при тех же условиях меньшей энергии время воспламенения может оказаться больше акустического времени ($\Delta t_Q < t_a < t_{ign}$) и волна разгрузки будет формировать градиент после энергосложения на стадии индукции. В течение более длительной стадии индукции акустические возмущения выравнивают давление в области энергосложения, и воспламенение происходит на стационарном температурном градиенте при постоянном давлении. При длительностях энергосложения, несколько превышающих характерное акустическое время ($t_a < \Delta t_Q < t_{ign}$), волна разгрузки успевает дойти до эпицентра горячего пятна и отразиться от него. В результате формируется неравномерное распределение температуры с двумя противоположенными градиентами: пологим градиентом, направленным внутрь горячего пятна, и противоположно ему направленным крутым градиентом. При этом крутой градиент, направленный в невозмущённую область, способен вызвать только волну горения, тогда как пологий градиент, направленный в центр горячего пятна, способен инициировать детонацию.

Рассмотренные выше режимы инициирования горения короткими высокомоментными импульсами энергосложения существенно отличаются от режимов инициирования горения длительными импульсами ($t_a \ll \Delta t_Q < t_{ign}$) энергосложения низкой мощности. За время энергосложения акустические возмущения успевают выровнять давление в области энергосложения, тогда не возникает сильных ударных волн, а инициируемый режим горения определяется только степенью пологости температурного градиента, формирующегося вследствие газодинамического расширения горячего пятна и распространения тепловой волны. Протяжённость области температурного градиента оказывается больше масштаба области распространения тепловой волны, что во многом объясняется расширением горячего пятна вследствие уменьшения плотности во время энергосложения. Согласно [15], полученный градиент является недостаточно пологим для инициирования детонации по механизму Я.Б. Зельдовича. Процессы распространения тепла в среде и расширения нагретого газа оказываются слишком медленными для образования градиента температуры, достаточного для инициирования детонации, на масштабах времени энергосложения. Задолго до того как тепловая волна распространится на достаточно большое расстояние, температура в эпицентре горячего пятна достигает значения, необходимого для воспламенения, что приводит к образованию волны горения на сформированном к этому моменту температурном градиенте. Заметим, что согласно критериям, полученным в работе [15], для инициирования детонации при повышенном давлении требуется значительно более крутой (менее протяжённый) температурный градиент, чем при атмосферном (или меньшем) давлении. Таким образом, с повышением давления при инициировании горения длительными маломощными импульсами энергосложения становится возможным формирование детонации.

Хотя представленные результаты носят главным образом качественный характер, они могут быть использованы для оценки энергии, необходимой для инициирования того или иного режима горения. При этом размерный фактор играет тем меньшую роль, чем

меньше время энергосложения по сравнению с характерным акустическим временем ($\Delta t_Q < t_a$). В этом случае роль волны разгрузки в формировании режима горения становится менее значительной, как показано в работе [23], результаты которой хорошо согласуются с экспериментально установленным нижним пределом инициирования детонации в водороде.

Проведённый краткий анализ нестационарных процессов воспламенения показывает, что в зависимости от параметров энергосложения (величины вкладываемой энергии, времени и размера области энергосложения) существуют два основных механизма инициирования волн реакции: градиентный механизм Я.Б. Зельдовича и объёмный тепловой взрыв, представляющий собой одну из асимптотик этого механизма для градиента с нулевой крутизной. Таким образом, механизм Я.Б. Зельдовича является наиболее общим для описания физической картины воспламенения горючих газов.

2.3. Воспламенение вблизи концентрационных пределов

Ещё одним важным приложением теории Я.Б. Зельдовича формирования и распространения волн экзотермической реакции в средах с неоднородным распределением времени реакции является нахождение концентрационных пределов воспламенения и устойчивого горения. Эта проблема стала особенно актуальной в связи с разрушительными взрывами водорода при тяжёлых авариях на АЭС.

Рассмотрим наиболее принципиальный при решении задач взрывобезопасности критерий — нижний концентрационный предел воспламенения. Закономерности горения бедной водородно-воздушной смеси были установлены в основном экспериментально, причём значение нижнего концентрационного предела воспламенения было получено ещё в 1952 г. в работе [24], согласно которой этот предел при нормальных условиях (температура свежей смеси $T_0 = 300$ К, давление $p_0 = 0,1$ МПа) составляет $[H_2]_{min} = 4,1$ % объёма (молярной доли) водорода. В настоящее время указанное значение нижнего концентрационного предела является общепринятым и приводится в фундаментальных монографиях и обзорах (см., например, [25]). Фактически оно является результатом общей договорённости, в то время как в реальных физических экспериментах этот нижний предел непосредственно зависит от условий проведения измерений и отличается от принятых 4 %.

В большинстве экспериментальных работ для интерпретации результатов, как правило, дополнительно проводились расчёты адиабатического равновесного давления при постоянном объёме. Совпадение измеренных и расчётных значений давления позволяло определить концентрационный предел, при котором горение захватывало весь объём камеры. Такой режим наблюдался при объёмной концентрации водорода 10 % и выше. При меньшем содержании водорода в смеси рассчитанные и измеренные значения давления значительно расходились, что неудивительно, так как при содержании водорода, меньшем 10%-ного, процесс, как показали эксперименты, не являлся равновесным. Для получения более детальной картины воспламенения водородно-воздушных смесей были проведены расчёты горения бедных смесей на основе полной системы уравнений газовой динамики горения.

Главными факторами, определяющими порог воспламенения, являются характерные временные масштабы индукционной и экзотермической стадий воспламенения горючей смеси. В то же время поджиг смеси требует дополнительного стороннего энергозвложения. Относительный вклад этого энергозвложения в энергетические характеристики и динамику среды для бедных смесей может быть достаточно велик, что способно изменить значение порога воспламенения.

Для исключения сторонних влияний задачу о воспламенении водородно-воздушной смеси рассмотрим в постановке, аналогичной постановке классической задачи Я.Б. Зельдовича о развитии спонтанной волны воспламенения на градиенте времени индукции (в нашем случае на градиенте концентрации водорода). Заметим, что рассматриваемый подход может быть применён и к любым другим горючим газовым смесям, концентрационные пределы воспламенения которых часто значительно менее изучены, чем в случае смесей с водородом. В зависимости от объёмной доли горючего компонента в смеси, инициирование горения, т.е. накопление необходимого количества радикалов с их дальнейшей рекомбинацией и выделением энергии, происходит на разных временных масштабах. Таким образом, при заданной постоянной температуре, при которой ожидается воспламенение стехиометрической смеси, можно задать пространственно неоднородное распределение (градиент) концентрации водорода (что в данном случае эквивалентно градиенту времени индукции), на котором, согласно механизму Я.Б. Зельдовича, может сформироваться спонтанная волна горения, распространяющаяся из точки с минимальным временем индукции в сторону точки с максимальным временем индукции. В точке градиента, где время индукции перестаёт быть различимым на фоне времени воспламенения, преобладающей становится роль диффузионного механизма, спонтанная волна перестаёт существовать, а распространение температурной волны происходит за счёт теплопроводности и диффузии. Эту точку и можно считать концентрационным пределом воспламенения. В классической постановке задачи о воспламенении на температурном градиенте предел существования спонтанной волны определялся условием $U_{sp} < U_f$. Если $U_{sp} < U_f$, то спонтанная волна движется медленнее волны горения, распространяющейся с нормальной скоростью U_f , так что диффузионные процессы протекают быстрее, а следовательно, воспламенение по спонтанному механизму не реализуется.

Расчёты развития спонтанной волны горения на градиенте концентрации водорода проводились при следующих начальных условиях: состав водородно-воздушной смеси изменялся вдоль области концентрационного градиента от стехиометрического до чистого воздуха, в котором концентрация водорода равнялась нулю. Начальная температура составляла 1200 К, протяжённость области градиента — 0,5 м. Результаты расчётов представлены на рис. 4. Естественно, полученная картина значительно отличается от соответствующей температурному градиенту, и она требует дополнительного пояснения. В каждой точке области градиента независимо начинается реакция воспламенения, при этом в водородно-воздушной смеси при выбранной температуре стадия индукции протекает достаточно медленно (для стехиометрического состава смеси $\tau_{ind} \sim 40-60$ мкс),

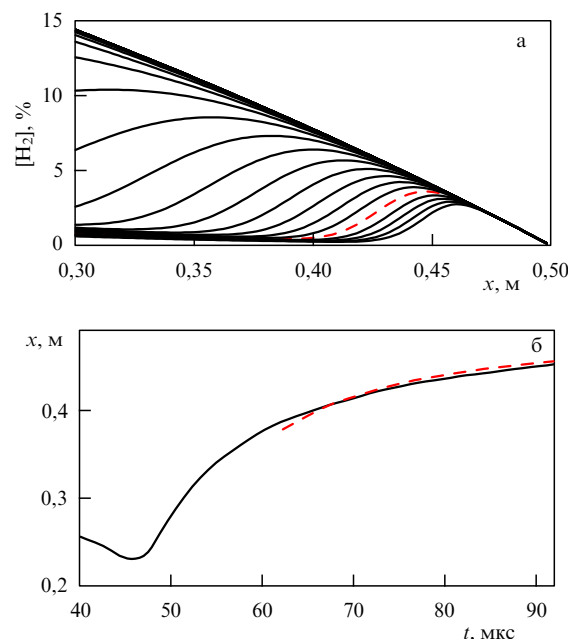


Рис. 4. Существование спонтанной волны горения на градиенте концентрации ограничено концентрационными пределами воспламенения, по мере приближения к которым волна тормозится, генерируя опережающую фронт волны реакции волну сжатия, определяющую динамику процесса на более поздней стадии. (а) Эволюция профилей концентрации $[H_2]$ в ходе процесса воспламенения. Профили приведены с шагом по времени 2,5 мкс. Штриховой кривой выделен профиль, определяющий предел воспламенения. (б) Траектории фронта волны экзотермической реакции (сплошная кривая) и волны сжатия, порождаемой спонтанной волной на стадии, предшествующей её вырождению.

сопровождаясь незначительной конверсией горючего компонента в продукты горения, экзотермическая стадия начинается с выделения большей энергии в результате практически полного сгорания горючей смеси. В результате этого профиль концентрации водорода в выбранной постановке задачи принимает со временем куполообразную форму; на правом скате этого купола (по направлению движения слева направо) распространяется волна эндотермической реакции, вслед за которой бежит волна экзотермической реакции, определяющая левый скат купола. В определённый момент спонтанный механизм распространения волны реакции сменяется диффузионным и порождённый экзотермической волной тепловой фронт, распространяющийся за счёт теплопроводности и расширения горячих продуктов, опережает фронт спонтанной волны. В области с ещё большим падением концентрации водорода волна горения затухает, и дальнейшая эволюция профиля концентрации водорода, теперь уже не связанная с экзотермической реакцией, определяется в основном диффузией и газодинамическим воздействием со стороны расширяющихся продуктов горения.

Описанный процесс смены режимов хорошо прослеживается на рис. 4, где из рис. 4б легко определить время, на котором волна сжатия опережает спонтанную волну реакции, а на рис. 4а можно выделить кривую распределения концентрации на данный момент времени и определить соответствующее ей значение на градиенте концентрации. В рассматриваемой задаче это значение равно 4,2 % водорода в начальном составе горючей смеси.

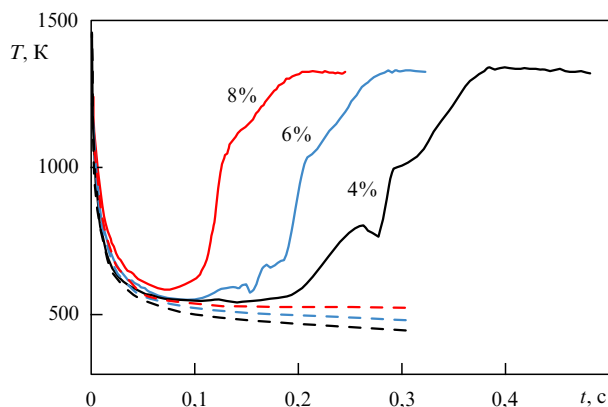


Рис. 5. Результаты численного моделирования распространения тепловой волны от области локального горения. Иницирование горения происходило в равномерно прогретом до температуры 1500 К слое шириной 2 см. Концентрация водорода в этой области, считавшаяся однородной, задавалась в интервале от 4 % до 8 %. За границей области энерговыделения сохранялась та же концентрация либо на границе области задавалось линейное возрастание концентрации водорода до 15 % на пространственном масштабе в 1 см. Представлены температуры за фронтом волны диффузии в случае равномерного распределения концентрации (штриховые кривые) и за фронтом волны реакции при наличии градиента концентрации (сплошные кривые) при различных значениях концентрации (%) водорода в области энерговыделения смеси.

Полученный порог концентрации водорода определяет границу, ниже которой химический состав смеси не поддерживает развитие экзотермической реакции. При этом постепенное увеличение концентрации горючего компонента не приводит сразу к выходу на стабильный режим горения, который устанавливается только тогда, когда концентрация водорода преодолевает некоторый интервал нестабильного горения. Как показывают результаты экспериментов и компьютерного моделирования, это происходит при достижении концентрацией примерно 10%-ного порога, который можно считать пределом, обеспечивающим устойчивое горение равномерно перемешанной смеси. (В ряде директивных документов по пожарной безопасности именно этот предел принимается за нижний концентрационный предел воспламенения водородно-воздушной смеси при техногенных авариях.) Заметим, что достаточно обоснованное установление пределов воспламенения для хорошо перемешанных смесей становится менее очевидным в случае неперемешанных смесей с неравномерным распределением компонентов смеси в пространстве. На рисунке 5 приведено изменение температуры за фронтом волны, распространяющейся от области энерговыделения, для бедных водородно-воздушных смесей.

Полученное в расчётах дополнительное повышение температуры в области энерговыделения на начальной стадии процесса не означает, что такое иницирование непосредственно приведёт к формированию самоподдерживающейся волны горения, распространяющейся по смеси заданного состава. Из рисунка 5 видно, что при рассмотренных концентрациях для равномерно перемешанных бедных смесей водорода с воздухом волна устойчивой реакции не формируется, а возникающее на начальной стадии горение постепенно затухает или ведёт себя нестабильно, периодически вспыхивая и затухая. (Последнее наблюдалось для концентрации водорода

выше 8 % на временах, больших, чем на рис. 5.) Для смеси с неоднородной концентрацией водорода во всех рассмотренных вариантах возникает самоподдерживающийся режим распространения пламени. Наблюдается возрастание температуры и выход её на уровень, соответствующий температуре продуктов горения в 15%-ной смеси водорода с воздухом. Таким образом, энерговыделение даже в области с концентрацией горючего компонента ниже предела стабильного энерговыделения может генерировать тепловую волну, которая при наличии положительного градиента этой концентрации способна возбудить стабильную волну горения на участках с повышенной концентрацией горючего компонента. Учёт этого фактора может быть важен для оценки пожаробезопасности в средах со средней по объёму концентрацией горючего компонента, меньшей порога стабильного горения или даже нижнего концентрационного предела.

3. Ускорение пламени и формирование детонации в каналах

Одним из наиболее востребованных приложений концепции спонтанной волны Я.Б. Зельдовича на протяжении многих лет являлось её применение к решению задачи о переходе от медленного горения к детонации [10–14]. С использованием полученных Я.Б. Зельдовичем результатов были построены теории формирования детонации в каналах и трубах, основанные на возможном формировании условий самовоспламенения впереди фронта пламени. Наиболее широкое распространение получили теория усиления ударной волны за счёт когерентного энерговыделения (Shock Wave Amplification by Coherent Energy Release — SWACER) [26] и теория самовоспламенения в горячих точках [27, 28]. Ввиду ограничений экспериментальных методик, позволяющих воспроизводить динамику процессов горения в каналах только по данным с боковых поверхностей каналов (с датчиков давления и с сажевых откосов) и данным по структуре потока, полученным с применением интерференционных методов теневой (шлирен) фотосъёмки, нельзя получить достоверное экспериментальное подтверждение корректности построенных теорий. Практически к настоящему времени подтверждение этих теорий получено только посредством численного моделирования процесса с использованием упрощённой одноступенчатой модели кинетики, которая не учитывает существования эндотермической стадии распада компонентов смеси и накопления радикалов, предшествующей экзотермической стадии их рекомбинации. Очевидно, что при таком упрощении игнорируются особенности воспламенения при относительно низких температурах, имеющих место впереди фронта пламени, в области, которая должна охватываться разработанными теориями. В частности, в последних работах по численному моделированию процесса горения и перехода к детонации смесей на основе водорода с применением детализированных моделей кинетики горения [20, 29] таких режимов иницирования детонации не наблюдалось. При численном моделировании самовоспламенения впереди фронта пламени возникало только в случаях сложной интерференции ударных волн в закрытом объёме [30], что не осуществляется в условиях натурального эксперимента по исследованию процесса ускорения пламени и перехода к

детонации в длинных (полуоткрытых) каналах в отсутствие внешних воздействий.

С другой стороны, процесс перехода к детонации является прямым следствием ускорения пламени в канале, поэтому естественно предположить, что именно динамика нестационарного ускоряющегося пламени должна определять условия формирования детонации. В 1947 г. Я.Б. Зельдовичем [31] был проведён детальный анализ задачи об ускорении пламени в полуоткрытом канале при его инициировании у закрытого торца с учётом результатов экспериментальных работ К.И. Щёлкина. Я.Б. Зельдовичем были получены характерные времена выработки ламинарного и турбулентного профилей скорости, а также характерное время теплообмена со стенками канала. Было показано, что основным из указанных факторов ускорения пламени является его растяжение в существенно неравномерном потоке. При этом турбулентность играет лишь подчинённую роль. Изначально имеющая место турбулентность только способствует более быстрому установлению профиля скорости и, как следствие, более быстрому установлению ускоренного режима распространения пламени. В то же время турбулизация потока, вызванная самим течением впереди фронта пламени, развивается на достаточно больших временных масштабах. Так, для высокоактивных смесей, типа водородно-кислородных, такие времена превосходят длительность процесса ускорения пламени вплоть до перехода в детонацию.

Таким образом, по крайней мере для высокоактивных смесей, турбулизация потока впереди фронта пламени не является ведущим фактором, определяющим ускорение пламени и переход к детонации. Определяющим фактор турбулизации потока становится при распространении пламени в больших и загромождённых объёмах. На больших масштабах ускорение свободно распространяющегося пламени в первую очередь определяется развитием гидродинамических неустойчивостей фронта пламени, приводящих к довольно небольшому ускорению пламени по сравнению с ускорением, обусловленным растяжением пламени при его движении в относительно узких каналах. С другой стороны, развитие такого рода неустойчивостей приводит к существенному искажению фронта и приобретению им фрактальной структуры [32, 33]. Это в свою очередь может приводить к локальной турбулизации потока вблизи фронта пламени с последующим распространением возмущений вниз по потоку, что, по-видимому, может являться дополнительным фактором ускорения пламени за счёт турбулизации среды. В загромождённых объёмах в результате взаимодействия потока и волн сжатия с препятствиями состояние развитой турбулентности может быть достигнуто ещё до прихода пламени в эту область.

Такое воздействие загромождённости пространства на поток в натурном эксперименте можно моделировать введением турбулизаторов (системы препятствий), расположенных вдоль детонационной трубы, что широко использовалось К.И. Щёлкиным в экспериментах по исследованию влияния турбулентности на ускорение перехода горения в детонацию [34, 35], а в наше время используется исследователями и разработчиками в области перспективных детонационных двигателей. Я.Б. Зельдович в работе [31] также проводил оценку взаимодействия фактора внешней турбулентности на развитие перехода горения в детонацию и показал, что наличие

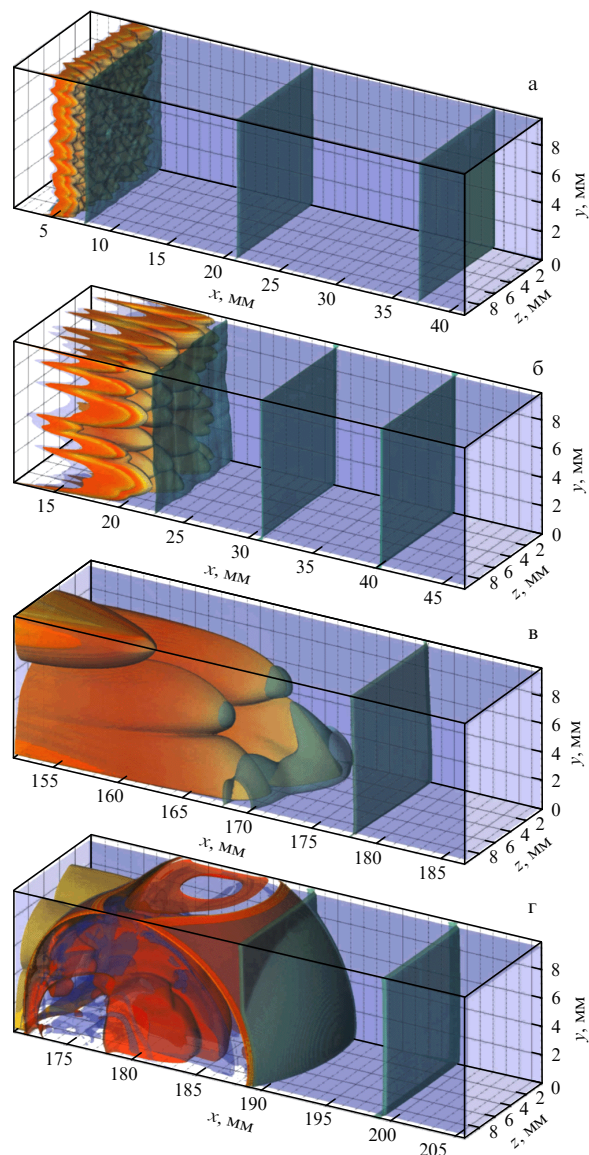


Рис. 6. (В цвете онлайн.) Ускорение пламени в канале, заполненном горючей смесью, проходит через четыре основные стадии, определяемые различными физическими механизмами: (а) расширение продуктов горения из области воспламенения; (б) экспоненциальное ускорение пламени в потоке газа, приведённое в движение самим пламенем; (в) ускорение по степенному закону за счёт растяжения в потоке и генерация ударных волн непосредственно вблизи фронта пламени; (г) формирование детонации и распространение горения в детонационном режиме.

турбулентных пульсаций ускоряет "выработку" неравномерного профиля скорости потока — основного фактора, определяющего ускорение пламени.

В недавних работах по численному моделированию ускорения пламени в каналах и переходу в детонацию водородно-кислородной смеси была подтверждена ламинарная структура потока вблизи фронта пламени вплоть до момента перехода к детонации. На рисунке 6 показана трёхмерная поверхность фронта пламени, ускоренно распространяющегося в канале, заполненном водородно-кислородной смесью, полученная в результате трёхмерного компьютерного моделирования на основе полной системы уравнений Навье–Стокса с учётом теплопроводности, многокомпонентной диффузии и химического превращения в зоне реакции [36]. Как

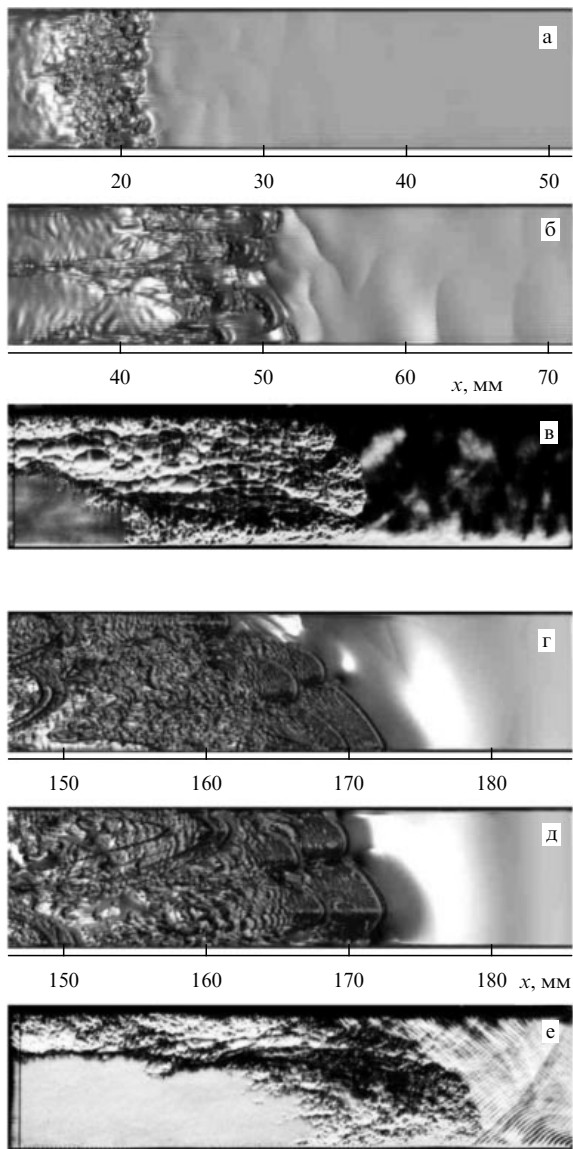


Рис. 7. (В цвете онлайн.) Структура потока при использовании теневой визуализации в численных расчётах (а, б, г, д) и эксперименте (в, е) из-за интерференции отдельных несвязанных участков поверхности фронта пламени представляется в виде довольно сложной, запутанной картины. Теневая визуализация потока вблизи поверхности фронта пламени в канале квадратного сечения показана на стадиях экспоненциального (а–в) и степенного (г–е) ускорения.

видно, изначально невозмущённый поток в процессе эволюции и ускорения пламени вплоть до момента формирования детонации сохраняет ламинарную структуру. При этом теневые фотографии, построенные на основе результатов трёхмерного моделирования (рис. 7а, б, г, д) довольно хорошо воспроизводят все особенности экспериментально полученных изображений [37] (рис. 7в, е). Теневая визуализация потока из-за интерференции отдельных несвязанных участков поверхности фронта пламени демонстрирует довольно сложную структуру течения. В связи с этим можно предположить, что сделанные при анализе экспериментов в ряде работ выводы о турбулентной структуре потока вблизи фронта пламени могут являться артефактом диагностических методик, не позволяющих корректно воспроизвести трёхмерную картину течения.

Рассмотрим теперь особенности ускорения пламени в канале и определяемые ими условия перехода к детонации. С момента воспламенения горючей смеси распространение пламени проходит несколько стадий, наблюдаемых в лабораторных физических экспериментах и воспроизводимых в вычислительных экспериментах [20, 29]. Динамика фронта пламени на первой стадии определяется расширением продуктов горения, вытесняющих фронт пламени из зоны воспламенения. Далее из-за неравномерного распределения массовой скорости по сечению канала поверхность фронта пламени растёт, вытягиваясь в потоке. Это приводит к увеличению суммарного притока свежего горючего к фронту и тем самым к увеличению скорости распространения пламени, наблюдаемому на второй стадии процесса. Возрастание скорости в этом случае можно описать экспоненциальной зависимостью, отражающей обратную связь между ускорением фронта пламени и ускорением потока впереди него [20]. С развитием процесс переходит в третью стадию, на которой поверхность фронта полностью подстраивается под профиль скорости в потоке и её структура стабилизируется, что определяет снижение степени возрастания скорости. Ускорение пламени на этой стадии можно описать степенной функцией с показателем n , причём $0 < n < 1$ [20, 29]. Заметим, что как экспоненциальная, так и степенная стадии ускорения наблюдаются в каналах шириной H , много большей ширины фронта пламени L_f , $H \gg L_f$ [37, 38], в то же время в узких капиллярах с шириной порядка ширины фронта пламени ($H \sim L_f$) переход к детонации происходит на экспоненциальной стадии, минуя стадию степенного возрастания скорости [39].

Излучаемые ускоряющимся фронтом пламени волны сжатия, подобно волнам сжатия, генерируемым ускоряющимся поршнем, формируют ударные волны, согласно решению Римана, на некотором расстоянии от поверхности фронта пламени. На стадии экспоненциального ускорения ударная волна формируется на расстоянии в несколько ширин канала ($X_{SW} - X_f \sim H$, X_{SW} и X_f — соответственно положение ударной волны и положение фронта пламени), а на стадии степенного роста с $0 < n < 1$ — непосредственно вблизи поверхности фронта пламени ($X_{SW} \sim X_f \pm L_f$).

В широких каналах на стадии степенного возрастания скорости ударные волны, образующиеся непосредственно на фронте пламени, доставляют к фронту более сжатую и разогретую горючую смесь, что в свою очередь приводит к повышению давления в зоне реакции (рис. 8). Таким образом, возникает дополнительное ускорение реакции и дополнительное возрастание скорости волны горения. Аналогичный эффект наблюдается и в узких каналах, где уже на стадии экспоненциального возрастания скорости ударные волны формируются в непосредственной близости от фронта ($X_{SW} - X_f \sim H \sim L_f \Leftrightarrow X_{SW} \sim X_f \pm L_f$). Следовательно, дополнительно сжатая и разогретая смесь поступает во фронт пламени уже на этой стадии. Как результат такого взаимодействия пламени и генерируемых им ударных волн, в обоих случаях устанавливается самоподдерживающийся режим ускорения пламени. По мере ускорения пламени поток впереди фронта пламени ускоряется отходящими ударными волнами. По достижении потоком скорости порядка скорости звука во фронте генерируемые ускоряющимся пламенем волны сжатия запираются сверх-

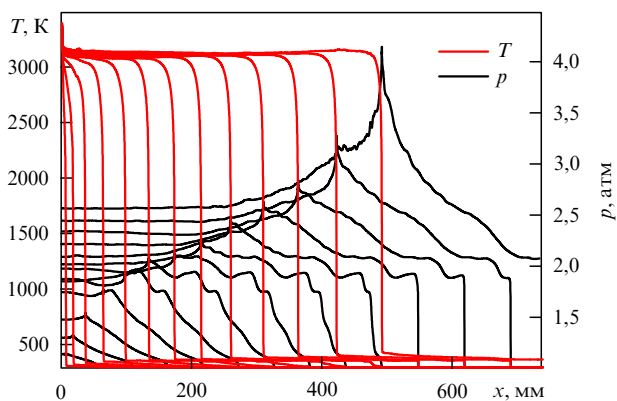


Рис. 8. На стадии степенного роста скорости с показателем $0 < n < 1$ ударные волны генерируются волнами сжатия, излучаемыми фронтом пламени, непосредственно вблизи поверхности фронта пламени, что обеспечивает поступление во фронт более сжатой и разогретой горючей смеси, что в свою очередь приводит к повышению давления в зоне реакции. На профилях давления это можно наблюдать как формирование локального пика, движущегося синхронно с фронтом пламени. Профили температуры и давления приведены с шагом по времени 50 мкс.

звуковым потоком в зоне реакции. В результате наступает интенсивное возрастание скорости пламени и давления в зоне реакции, что приводит к выходу из зоны реакции сильной ударной волны с параметрами, позволяющими преодолеть звуковой барьер ($U_{sw} > a_b \sim a_{cl}$). Эта ударная волна и формирует детонацию. Механизм формирования детонации при этом аналогичен приведённому выше при рассмотрении задачи о инициировании детонации в околокритических условиях, за исключением того что здесь механизм перехода к детонации определяется не характеристиками энергосложения, а запускается в результате развития нестационарного трёхмерного процесса.

4. Образование окислов азота в нагретом воздухе

Обсуждая исключительно важный вклад Я.Б. Зельдовича в теорию горения и детонации, нельзя обойти вниманием его фундаментальные работы (в соавторстве с П.Я. Садовниковым и Д.А. Франк-Каменецким) по физике и химии образования окислов азота в горячем воздухе, который эффективно образуется, например, при горении, за фронтом ударной волны при химических взрывах и т.д. [40–42], особенно учитывая, что работы Я.Б. Зельдовича о горении и детонации являются естественным продолжением его более ранних работ об окислах азота (начало которым было положено в 1930-х годах). Именно работы по изучению окисления азота легли в основу докторской диссертации Я.Б. Зельдовича, которую он защитил в 1939 г. в возрасте всего 25 лет. Диссертация так и называлась "Окисление азота при горении" [43]. Предложенная в этих работах (уже давно ставших классическими) кинетика теплового образования окиси азота заслуженно называется механизмом Зельдовича и до сих пор широко используется в самых разных областях физики, включая атмосферную фотохимию, физику ДВС, рассмотренную выше физику взрыва, горения и детонации, а также в плазменной медицине и др. Здесь мы остановимся только на одном из приложений указанного подхода Зельдовича с соавторами — рассмотрим образование окислов азота NO_x

(NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 и др.) в горячем воздухе молниевом канале, образовавшегося при разряде молнии (по аналогии с [41], где было подробно рассмотрено образование NO_x при горении).

Окислы азота NO_x играют одну из ключевых ролей в фотохимии нашей атмосферы, в частности являются одним из факторов, определяющих уровень тропосферного и стратосферного озона O_3 в атмосфере. Напомним, что роль стратосферного озона уникальна — он защищает биосферу Земли от жёсткого ультрафиолетового солнечного излучения. Кроме того, удаление окислов азота из атмосферы посредством осадков — один из важных механизмов фиксации азота, необходимого для существования биосферы. По-видимому, одним из первых, кто (ещё в начале XIX в.) обратил внимание на то, что молниевые разряды могут являться глобальным источником окислов азота, был немецкий химик фон Либих [44]. С тех пор эта проблема рассматривалась многократно, и в рамках настоящего обзора нет возможности привести подробную библиографию, посвящённую этой теме; отметим лишь пионерские работы [45–49], в которых ключевую роль играет тепловой механизм образования NO_x (механизм Зельдовича). В рамках подхода Зельдовича тепловая диссоциация молекулярных азота N_2 и кислорода O_2 приводит к образованию атомов N и O ; в последующих каталитических реакциях $\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$ и $\text{O} + \text{N}_2 = \text{NO} + \text{N}$ образуется окись азота NO . Дальнейшая цепочка химических превращений в горячем воздухе приводит к образованию остальных окислов азота NO_x . Отметим, что в тропосфере окислы азота NO_x , в зависимости от их концентрации, приводят к образованию или уничтожению озона. В стратосфере избыток окиси азота приводит к каталитическому уничтожению молекул озона в реакциях $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$, разрушая озоновый слой [50–53]. На сегодняшний день считается, что молниевые разряды являются важным источником окислов азота в атмосфере — их вклад в глобальное производство NO_x оценивается в диапазоне 3–20% от полного образования окислов азота (значительная часть которого производится биосферой). Это составляет примерно $10^{12}–10^{13}$ г год⁻¹ (см., например, [54]). Согласно длительным спутниковым оптическим наблюдениям, частота молниевых разрядов в атмосфере Земли $\sim 10^9$ год⁻¹. Глобальное распределение молниевых разрядов на нашей планете, усреднённое за несколько лет, показано на рис. 9 (приведена плотность n_{lig} молниевых вспышек — число разрядов на 1 км² в год) [55]. Хорошо видно, что плотность молниевых вспышек максимальна в приэкваториальных тропических областях и незначительна над поверхностью океанов.

Количество NO (как наиболее важного соединения из NO_x), образовавшееся в молниевом разряде, можно по порядку величины оценить из простых соображений: характерное время охлаждения τ_c молниевом канале при его расширении приравнивается к характерному времени τ_{NO} гибели NO в химических реакциях в горячем воздухе¹:

$$\tau_c \approx \tau_{\text{NO}}. \quad (5)$$

¹ Ниже для простоты мы ограничиваемся рассмотрением кинетики окисления азота в молниевом канале в случае сухого воздуха; различные химические реакции, связанные с наличием водородосодержащих соединений (таких как, например, вода H_2O , атомарный водород H , гидроксил OH , азотная кислота HNO_3 и др.), не рассматриваются.

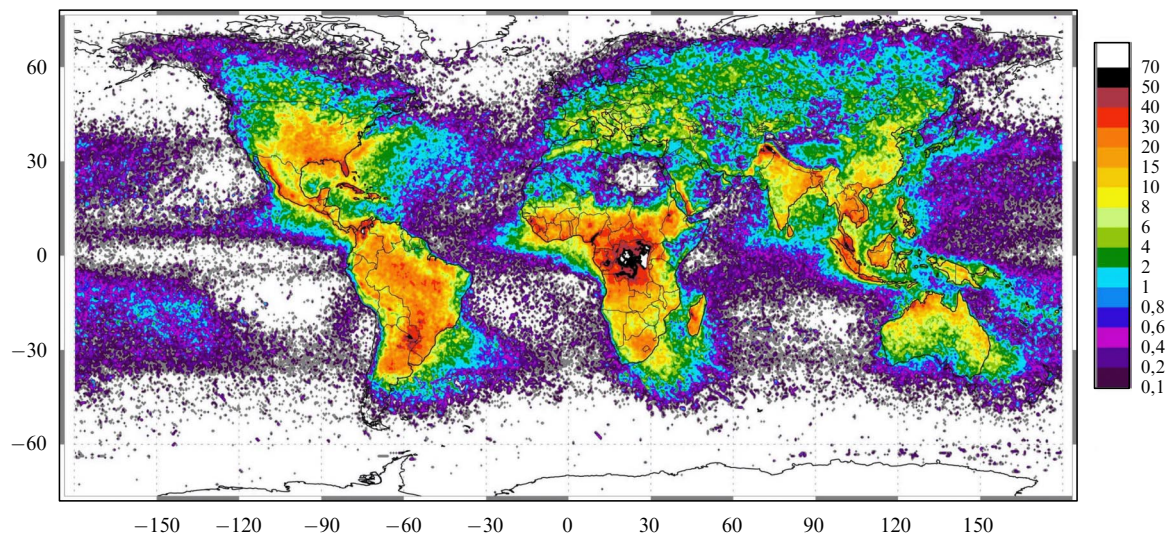


Рис. 9. (В цвете онлайн.) Среднегодовое распределение молниевых разрядов на нашей планете (число разрядов на 1 км^2 в год) [52]. Видно, что плотность $n_{\text{лиг}}$ молниевых вспышек варьируется в широких пределах: от $n_{\text{лиг}} \sim 100$ в приэкваториальных областях до $n_{\text{лиг}} \sim 0,1$ над океанической поверхностью, где молниевая активность практически отсутствует.

Очень сильное возрастание $\tau_{\text{NO}}(T)$ при падении температуры T газа ($\tau_{\text{NO}}(T) = L^{-1}(T) \propto \exp(E_D/T)$, где $L(T)$ описывает гибель окиси азота в химических реакциях [56], потенциал диссоциации $E_D \gg T$) даёт возможность оценить температуру, при которой объёмное содержание NO перестаёт изменяться, — так называемую температуру закалки T_q окиси азота. Зная T_q и используя термодинамически равновесное содержание окиси азота в нагретом воздухе (например, из [57]), легко оценить количество закалённого NO в молниевом канале.

На рисунке 10 приведён термодинамически равновесный состав воздуха при разных температурах и давлениях. Представлены температурные зависимости объёмного содержания в горячем воздухе молекулярного азота N_2 , молекулярного кислорода O_2 , окиси азота NO, атомарных азота N и кислорода O. Отметим, что максимальное содержание $n_{\text{NO}} \approx 0,1$ наблюдается при температурах горячего воздуха $T \approx 3000\text{--}4500 \text{ К}$.

Для определения $\tau_{\text{NO}}(T)$ должна быть известна кинетика образования NO; такие результаты, в частности, представлены на рис. 11, на котором показано, как характерное время образования термодинамически равновесной концентрации окиси азота $\tau_{\text{NO}}(T)$ изменяется в зависимости от температуры T горячего воздуха. Видно, что в узком диапазоне температур ($T \approx 2000\text{--}3000 \text{ К}$) величина $\tau_{\text{NO}}(T)$ изменяется на несколько порядков, что и приводит к эффекту закалки NO при охлаждении горячего воздуха. Вставка на рис. 11 показывает кинетику образования NO при разных температурах (отметим, что более наглядно кинетика NO как функция времени и температуры показана на рис. 12). Хорошо виден немонотонный (с формированием максимума концентрации $n_{\text{NO}} \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ на временах $t \sim \tau_{\text{max}} \approx 10^{-7}\text{--}10^{-3} \text{ с}$) выход зависимости $n_{\text{NO}}(T, t)$ на термодинамически равновесные значения при умеренных температурах ($T \geq 4000 \text{ К}$). Отметим, что такое поведение зависимости n_{NO} от времени даёт возможность получать сверхравновесные концентрации NO при быстром расширении (с характерным временем $\tau_{\text{exp}} \sim \tau_{\text{max}}$) нагретого

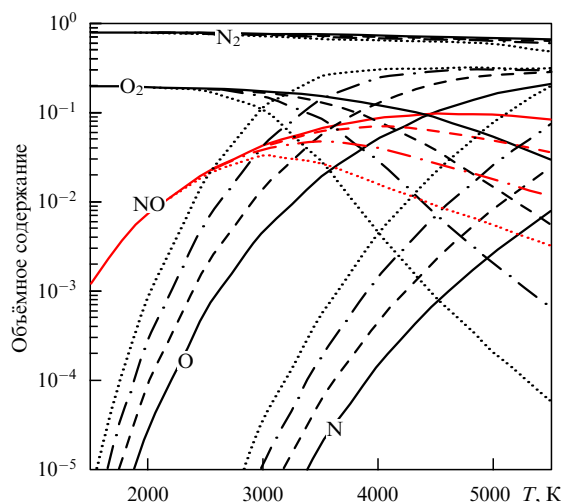


Рис. 10. (В цвете онлайн.) Термодинамически равновесный состав нагретого воздуха в зависимости от его температуры при разных давлениях: 100 бар (сплошные кривые), 10 бар (штриховые кривые), 1 бар (штрихпунктирные кривые), 0,1 бар (пунктирные кривые). Представлены температурные зависимости объёмного содержания в горячем воздухе молекулярного азота N_2 , молекулярного кислорода O_2 , окиси азота NO (кривые выделены красным цветом), атомарных азота и кислорода. Видно, что максимальное содержание $n_{\text{NO}} \approx 0,1$ наблюдается при температурах горячего воздуха $T \approx 3000\text{--}4500 \text{ К}$ (для указанных давлений), которые значительно ниже характерных начальных температур молниевых каналов, образованного при возвратном ударе (return stroke) ($T \approx (1\text{--}3) \times 10^4 \text{ К}$).

воздуха. Этот вывод, возможно, приведёт к переоценке (в сторону увеличения) глобального количества окиси азота, образующегося в молниевых разрядах. Кинетика ряда важных для атмосферной химии соединений представлена на рис. 13 для температур, характерных для молниевых каналов на стадии его охлаждения. Помимо квазиравновесных содержаний этих соединений, данные зависимости показывают и характерные времена перехода к термодинамическому равновесию.

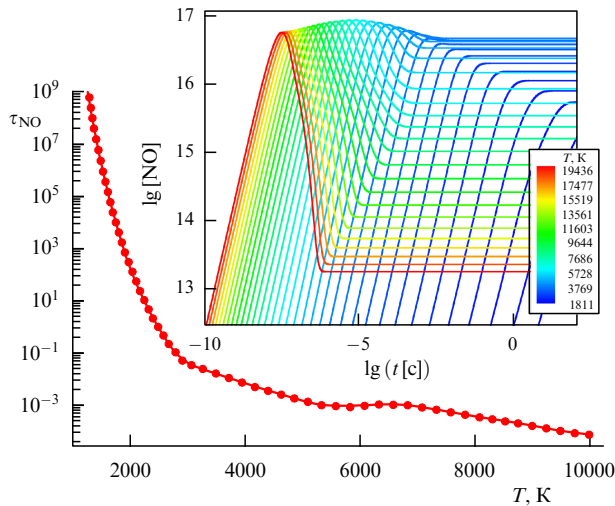


Рис. 11. (В цвете онлайн.) Кинетика образования NO в горячем сухом воздухе. Представлено характерное время образования термодинамически равновесной концентрации окиси азота τ_{NO} в нагретом воздухе в зависимости от его температуры T . Плотность воздуха $\rho_a \approx 10^{-4}$ г см $^{-3}$. Вставка показывает кинетику образования NO при разных температурах (кривые окрашены согласно значению T , которое возрастает от синего цвета к красному, охватывая широкий диапазон температур: $T \approx (0,15-2) \times 10^4$ К). Использовались наиболее полные на сегодняшний день кинетические данные о химических реакциях в горячем воздухе. Хорошо виден немонотонный (с формированием максимума концентрации $n_{NO} \approx 10^{17}$ см $^{-3}$ на временах $t \sim \tau_{max} \approx 10^{-7} - 10^{-3}$ с) выход зависимости $n_{NO}(T, t)$ на термодинамически равновесные значения при умеренных температурах ($T \geq 4000$ К). Такое поведение зависимости n_{NO} от времени даёт возможность получать сверхравновесные концентрации NO при быстром расширении (с характерным временем $\tau_{exp} \sim \tau_{max}$) нагретого воздуха.

Аналитически $\tau_{NO}(T)$ можно оценить, используя ключевые реакции, которые определяют гибель NO в горячем воздухе:



с константами скорости реакции $k_1 \approx 10^{-12} \sqrt{T}$ см 3 с $^{-1}$, $k_2 \approx 2,5 \times 10^{-15} T \exp(-19500 \text{ K}/T)$ см 3 с $^{-1}$ и $k_3 \approx 3 \times 10^{-12} \exp(-23400 \text{ K}/T)$ см 3 с $^{-1}$ соответственно. Следовательно, характерное время жизни τ_{NO} молекулы NO в нагретом воздухе определяется следующим образом: $\tau_{NO} \approx (k_1[\text{N}] + k_2[\text{O}] + k_3[\text{O}_2])^{-1}$, здесь $[\text{N}]$, $[\text{O}]$, $[\text{O}_2]$ — концентрации атомарных азота и кислорода и молекулярного кислорода. Представленные на рис. 10 результаты термодинамических расчётов показывают, что можно пренебречь вкладом $k_1[\text{N}]$ и $k_2[\text{O}]$ ввиду их малости по сравнению с $k_3[\text{O}_2]$ для температур $T_h \leq 2500$ К в широком диапазоне давлений горячего воздуха. В этом случае для τ_{NO} можно получить простую оценку:

$$\tau_{NO} \sim (k_3[\text{O}_2])^{-1} \approx 10^{-7} \exp\left(\frac{23400 \text{ K}}{T}\right) \frac{\rho_0}{\rho_a}.$$

Видно, что уменьшение температуры горячего воздуха приводит к резкому увеличению характерного времени

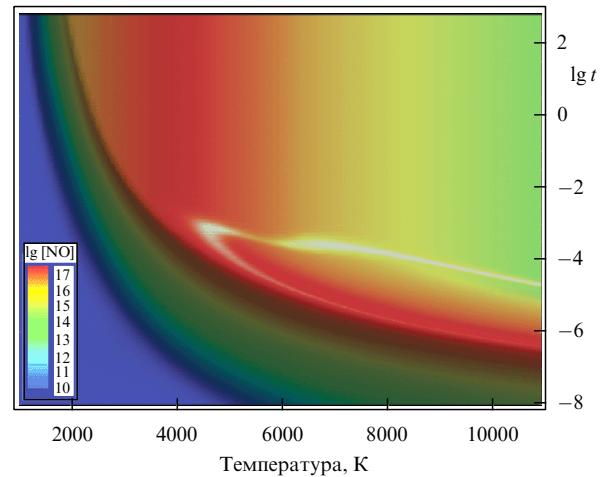


Рис. 12. (В цвете онлайн.) Кинетика образования NO в горячем сухом воздухе. Показана двумерная зависимость концентрации $n_{NO}(t, T)$ от времени и температуры. Цвет определяется значением $n_{NO}(t, T)$, которое увеличивается от синего цвета к красному, как указано на вставке. Хорошо видны переход от немонотонного возрастания n_{NO} со временем к монотонному, который наблюдается при $T \approx 4000$ К, и изменение времени установления термодинамически равновесной концентрации окиси азота $\tau_{NO}(T)$ с возрастанием температуры. Плотность воздуха $\rho_a = 10^{-4}$ г см $^{-3}$.

установления термодинамического равновесия² для NO, что также хорошо видно из рис. 11, который соответствует значительно более подробной схеме химических реакций. В этой кинетической схеме учитывались девять наиболее важных соединений сухого воздуха: N_2 , O_2 , N , O , NO , NO_2 , N_2O , NO_3 , O_3 — и 40 реакций между ними из [56], а верификация указанной схемы проводилась посредством достижения равенства квазистационарных (установившихся) концентраций указанных соединений их равновесным значениям для рассматриваемого диапазона температур (2000–6000 К).

Таким образом, предложенный Я.Б. Зельдовичем механизм окисления горячего воздуха прекрасно объясняет на качественном уровне образование окиси азота и её закалку: при расширении нагретого воздуха характерное время $\tau_{NO}(T)$ резко возрастает с понижением температуры и при $\tau_{NO}(T_q) \approx \tau_c$ наблюдается закалка NO: доля NO в горячем газе практически перестаёт изменяться и примерно соответствует термодинамически равновесной доле NO в момент закалки (и при температуре закалки T_q).

Однако для количественного описания закалки NO должны быть известны не только характерное время охлаждения τ_c , которое определяется газодинамическими процессами разлёта горячего газа и его последующим перемешиванием (и остыванием) с окружающим холодным воздухом, но и пространственно-временное поведение плотности ρ и температуры T разлетающегося газа; это даёт возможность относительно легко вычислить количество образовавшихся окислов азота, используя

² Следует отметить, что в пионерской работе [48] не учитывалась последняя реакция из (6) и тем самым время установления термодинамического равновесия для NO в области низких температур оказалось сильно завышенным и, соответственно, было завышено количество "замороженного" NO, образовавшегося при разлёте горячего облака.

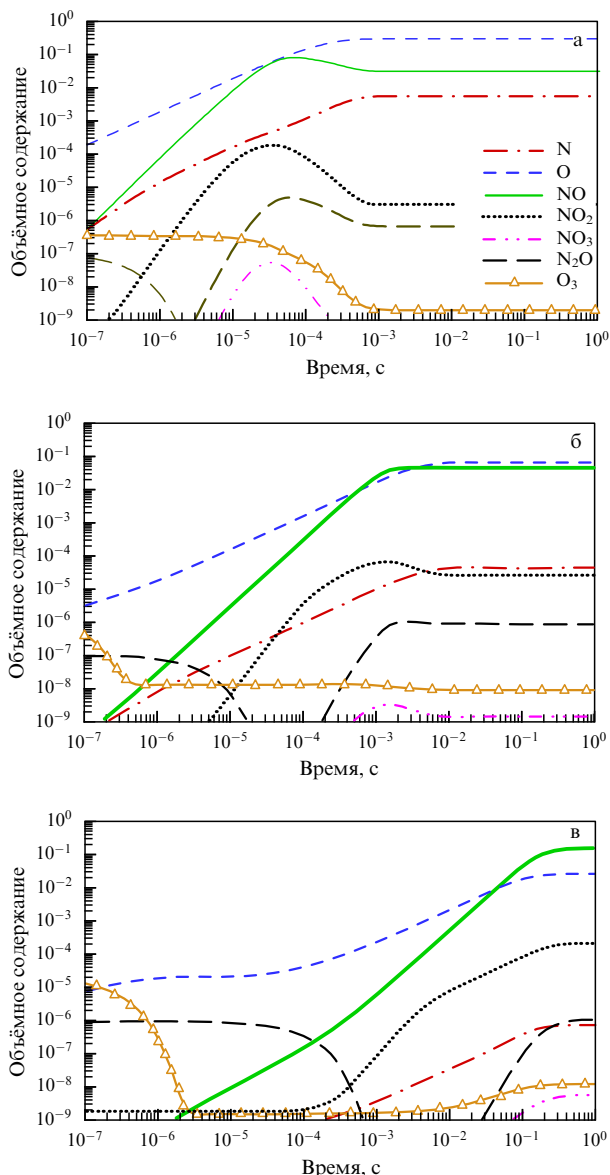


Рис. 13. Кинетика важных для атмосферной фотохимии малых составляющих (соединений) в нагретом сухом воздухе при разных температурах: 5000 К (а), 3500 К (б) и 2500 К (в). Представлены зависимости от времени объёмных концентраций атомарных азота N и кислорода O, озона O₃ и соединений азота NO, NO₂, NO₃ и N₂O. Плотность воздуха $\rho_a = 10^{-4}$ г см⁻³.

детальную схему кинетических реакций. В рассматриваемом здесь случае линейного молниевых разряда дополнительным преимуществом является симметрия разряда — можно рассматривать эту задачу в приближении цилиндрической симметрии.

В процессе такого разряда газ в стволе молниевых канала за времена порядка нескольких микросекунд нагревается до температур $T \approx (2,5-3) \times 10^4$ К [58, 59]. При таких температурах молекулярный азот и кислород являются полностью диссоциированными, а степень ионизации в газе близка к единице. Для описания расширения такого горячего газа можно без ограничения общности принять следующие начальные параметры молниевых канала: температура горячего воздуха $T_h \approx 3 \times 10^4$ К, его плотность ρ_h равна плотности ρ_a окружающего воздуха: $\rho_h \approx 10^{-4}$ г см⁻³, давление окружающего воздуха $p_a \approx 0,1$ бар. Начальный радиус молни-

евого канала $r_0 \approx 3$ см, его длина $L \approx 5$ км. Эти параметры соответствуют энергии разряда $E_0 \approx 10^{15}$ эрг, что является типичным для одиночного возвратного удара (см., например, [58]).

В рассматриваемых условиях начальное давление p_h в молниевом канале $p_h \approx 40$ бар (учтена полная диссоциация молекул воздуха и однократная ионизация атомов N и O). Отношение $p_h/p_a \approx 10^3 \gg (\gamma + 1)/(\gamma - 1) \sim 10$, где γ — показатель адиабаты (для рассматриваемых параметров $\gamma \approx 1,2$), следовательно, при расширении горячего воздуха молниевых канала образуется сильная ударная волна. Начальную скорость ударной волны D_0 можно оценить из соотношения: $D_0 \approx \sqrt{2p_h/(\gamma + 1)\rho_a}$. Первоначально $\gamma \approx 1,2$ и $D \approx 6 \times 10^5$ см с⁻¹.

Отметим, что характерная скорость распространения возвратного удара v_{rs} значительно выше: $v_{rs} \sim 10^9 - 10^{10}$ см с⁻¹ [59–61], поэтому для описания расширения молниевых канала наиболее адекватным является приближение цилиндрического сильного взрыва. В этом случае скорость ударной волны D затухает с увеличением расстояния r от линии взрыва: $D \approx D_0(r_0/r)$. Температуру за фронтом УВ T_f можно оценить из соотношения [42] $T_f \propto p_f/\rho_f \approx p_f/\rho_a(\gamma - 1)/(\gamma + 1) \propto D^2 \propto r^{-2}$. В случае молниевых канала время охлаждения газа оценивается как $\tau_c \sim r_h/c_s \sim 10^{-3}$ с, где r_h — радиус молниевых канала ($r \approx 1$ м), c_s — скорость звука в нагретом воздухе. При этом температура закалки NO, как легко убедиться из рис. 11, равна примерно 2500 К. Тогда количество окиси азота NO, "замороженной" в процессе расширения молниевых канала, составит примерно 1 % от массы воздуха, нагретого до температуры, превышающей температуру закалки T_q ; это количество, как можно показать, слабо зависит от величины T_q , а количество образовавшейся окиси азота на единицу энергии разряда слабо зависит от давления окружающего воздуха p_a .

Однако значительно точнее количество образовавшихся при разряде окислов азота может быть определено при численном моделировании расширения молниевых канала с использованием реального уравнения состояния горячего воздуха [57]. Некоторые результаты такого моделирования приведены на рис. 14, где представлена эволюция молниевых канала: показаны зависимости температуры T и плотности ρ от времени и лагранжевой массовой координаты r . Хорошо видны формирование ударной волны и образование на поздней стадии разлёта тёплого молниевых канала пониженной плотности. Здесь система уравнений газовой динамики решалась с помощью модифицированного двумерного гидродинамического кода, апробированного при решении ряда задач о высокоскоростном взаимодействии ударника с мишенью (которые возникают, например, при описании торможения кометы/астероида в атмосферах планет и др. [62–66]).

Указанные расчёты показывают, что количество закалённого NO в стволе молниевых канала составляет примерно 2–3 % (что близко к оценкам, приведённым выше) от первоначально нагретого в разряде воздуха; отсюда легко определить энергетические затраты на образование одной молекулы NO $P(\text{NO})$ — они могут быть оценены как 70–100 эВ на молекулу. Интересно сравнить этот результат с эффективностью образования NO в плазматроне [67]: в этом случае ($P(\text{NO}) \approx 10$ эВ на молекулу) и химических взрывах в воздухе [42]

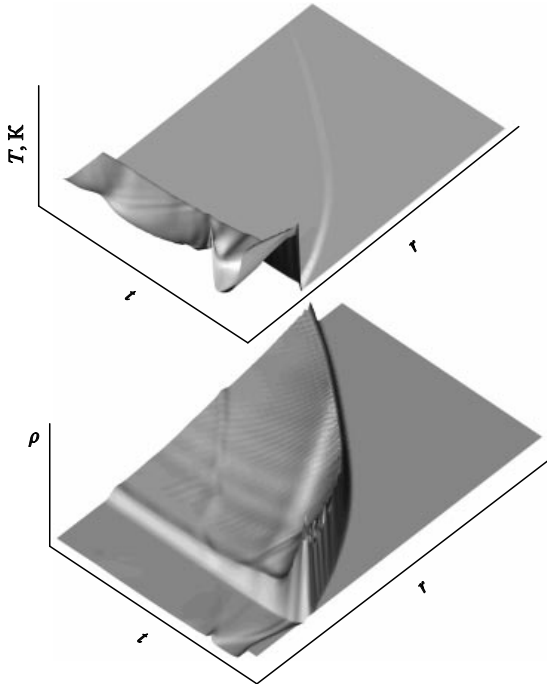


Рис. 14. Пространственно-временная эволюция линейного молниевых канала. Показаны качественные зависимости температуры T (а) и плотности ρ (б) от времени и массовой лагранжевой координаты r . Плотность окружающего воздуха $\rho_a = 10^{-4}$ г см $^{-3}$. Хорошо видны формирование ударной волны и образование горячего молниевых канала с пониженной по сравнению с ρ_a плотностью.

($P(\text{NO}) \approx 150\text{--}200$ эВ на молекулу). Некоторые оценки $P(\text{NO})$ приведены в [68], согласно этим оценкам $P(\text{NO})$ варьируется в пределах 30–200 эВ на молекулу. Относительно большая энергетическая цена образования NO в случае химических взрывов связана с большим пространственным масштабом процесса и, соответственно, с большим характерным временем охлаждения горячего газа — окись азота в таких условиях эффективнее конвертируется в N_2 и O_2 , в соответствии с данными рис. 10.

Некоторые результаты образования NO с учётом газодинамических процессов образования ударной волны и расширения молниевых канала представлены на рис. 15, где показана зависимость концентрации NO от времени для нескольких лагранжевых координат. Хорошо виден процесс закалки окиси азота в расширяющемся газе. Отметим, что если начальная температура в стволе молниевых канала относительно невысока, $T \approx 2 \times 10^4$ К, то окись азота образуется главным образом в области разряда, в горячем стволе, а вклад УВ незначителен, величина $P(\text{NO})$ при этом слабо зависит от давления окружающего воздуха и является примерно одной и той же ($P(\text{NO}) \approx 100$ эВ на молекулу) на высотах тропосферы и нижней стратосферы. Для мощных разрядов и высоких начальных температур ($T \approx 3 \times 10^4$ К) ситуация противоположная: ударная волна играет ключевую роль в образовании окиси азота.

Итак, при разряде молнии образуется большое количество NO, причём в стволе молниевых канала уровень NO значительно выше, чем в невозмущённом окружающем воздухе. Например, начальная концентрация закалённой окиси азота в тёплом ($T \leq 2500$ К) молниевом канале порядка $n_{\text{NO}}^{\text{lig}} \sim 10^{15}\text{--}10^{17}$ см $^{-3}$ для типичного возвратного разряда на высотах, где $p_a = 0,1$ бар (что

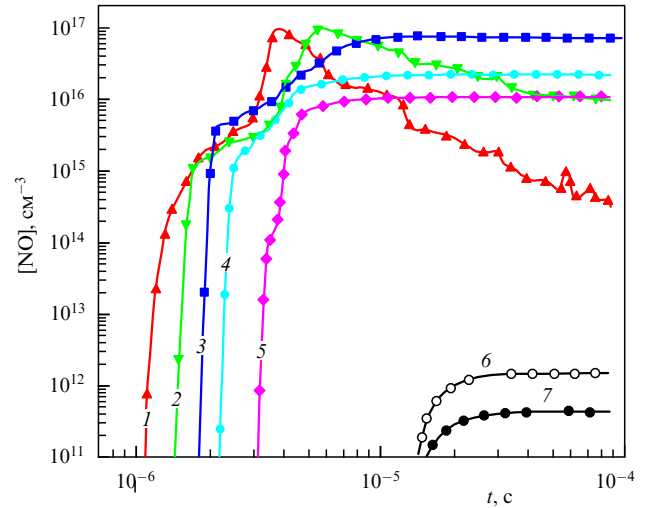


Рис. 15. (В цвете онлайн.) Образование окиси азота NO за фронтом ударной волны при расширении линейного молниевых разряда. Представлены зависимости концентрации NO от времени для нескольких массовых лагранжевых координат на разных расстояниях от оси симметрии. Изменение цвета кривых от красного к лиловому соответствует увеличению расстояния от центральной области разряда. Чёрные кривые соответствуют граничным областям разряда, в которых производство NO менее эффективно. Хорошо видна закалка NO на большинстве из представленных зависимостей. Плотность окружающего воздуха 10^{-4} г см $^{-3}$.

соответствует высоте примерно 15 км), в то время как в окружающем воздухе на высотах стратосферы "квазиравновесная" (определяемая уровнем солнечной активности и фотохимическими процессами) концентрация NO обычно не превышает $n_{\text{NO}}^n \leq 10^9$ см $^{-3}$, т.е. значительно ниже. Процессы турбулентного перемешивания и диффузии уменьшают уровень NO в стволе молниевых канала, формируя в нём колонку воздуха с сильнонеравновесным содержанием NO. Пространственно-временные параметры такой колонки могут быть оценены из решения уравнения диффузии без учёта фотохимических процессов; это решение имеет вид

$$n_{\text{NO}}(r, t) \propto \frac{\exp(-r^2/K_D t)}{t},$$

где K_D — коэффициент турбулентной диффузии, который в стратосфере и верхней тропосфере может быть оценён из соотношения $K_D \approx 8t^{1.6}$ см 2 с $^{-1}$ [69]. Тогда легко получить оценку радиального размера r_d колонки с неравновесным содержанием NO: $r_d \sim (n_{\text{NO}}^{\text{lig}}/n_{\text{NO}}^n)^{1/2} \approx 100$ м. Характерное время жизни τ_d такой колонки по отношению к перемешиванию и диффузионному расплыванию можно оценить из соотношения $r_d \approx \sqrt{K_D \tau_d} \approx 3\tau_d^{1.3}$, отсюда $\tau_d \sim 300$ с.

Избыток окиси азота в такой колонке воздуха создаёт на стратосферных высотах локальную депрессию озона, обусловленную каталитической реакцией $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ с константой

$$k_4 \approx 4 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{1560 \text{ K}}{T}\right) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}.$$

Отметим, что время жизни τ_{NO_2} двуокиси азота NO_2 , образующейся в этой реакции, по отношению к фото-

лизу ($\text{NO}_2 + hv \rightarrow \text{NO} + \text{O}$), в котором образующийся атом кислорода идёт главным образом на восстановление озона ($\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$), составляет около 100 с, т.е. порядка τ_d . Следовательно, радиальный размер колонки r_{oz} , в которой озон практически полностью разрушен, можно определить из соотношения $[k_3 n_{\text{NO}}(r_{\text{oz}}, t)]^{-1} \approx \tau_{\text{NO}_2}$. При рассматриваемых параметрах молниевых ударов это даёт $r_{\text{oz}} \approx 100$ м.

Таким образом, молниевый разряд в нижней стратосфере создаёт локальную (с масштабом порядка 100 м) транзитную (с характерным временем жизни порядка 100 с) депрессию озона. При этом разряд в нижней стратосфере ($h \geq 15$ км) уничтожает $\sim \pi r_{\text{oz}}^2 \delta_{\text{oz}} L \rho_s \approx 3$ кг озона, где δ_{oz} — массовая доля озона на рассматриваемых высотах. Здесь мы не оцениваем дополнительное образование окиси азота при пробе воздуха на убегающих электронах [59, 70, 71]. Такой пробой часто наблюдается в молниевых разрядах, но эффективность образования NO в результате действия этого механизма в тропосфере и стратосфере, как легко можно показать, незначительна по сравнению с эффективностью образования NO по тепловому механизму Зельдовича.

Суммарный вклад ($\sim 10^9$ разрядов в год) молниевых разрядов в образование окислов азота может составлять $\sim 20\%$ от их общего произведённого количества, однако доля стратосферных разрядов, которые могут влиять на уровень озона, относительно мала, поэтому вклад NO в разрушение озона незначителен. Отметим, что образование окиси азота в горячем следе метеороида и последующее разрушение озона [65] совсем недавно были подтверждены спутниковыми наблюдениями (Meteosat) Челябинского метеорита в феврале 2013 г. [72].

5. Заключение

В настоящем обзоре представлено развитие идей Я.Б. Зельдовича, ряд из которых он предложил ещё в середине 30-х годов XX века, будучи совсем молодым, двадцатилетним, человеком. Практически все его работы, рассмотренные выше, начиная с описания волн горения и теории детонации до выявления механизма окисления азота, выросли в крупные направления и отрасли фундаментальной и прикладной науки и зачастую определили их развитие. А ведь это только небольшая часть его гигантского вклада в фундаментальную науку. Если к этому ещё добавить популяризаторскую деятельность, то становится понятно, какой уникальной личностью был Я.Б. Зельдович.

Список литературы

1. Зельдович Я Б, Франк-Каменецкий Д А *ДАН СССР* **19** 693 (1938)
2. Зельдович Я Б, Франк-Каменецкий Д А *Журн. физ. хим.* **12** (1) 100 (1938)
3. Зельдович Я Б *Журн. физ. хим.* **22** (1) 27 (1948) [Translated into English: Zeldovich Y B *Theory of Flame Propagation* (Technical Memorandum 1282) (Washington: National Advisory Committee for Aeronautics, 1951)]
4. Zeldovich Ya B, Varenblatt G I *Combust. Flame* **3** (1) 61 (1959)
5. Зельдович Я Б *Кинетика и катализ* **2** 305 (1961)
6. Зельдович Я Б, Компанец А С *Теория детонации* (М.: Гос. изд-во. технико-теорет. лит-ры, 1955) [Zeldovich Ia B, Kompantsevs A S *Theory of Detonation* (New York: Academic Press, 1960)]
7. Zeldovich Ya B *Combust. Flame* **39** 211 (1980)
8. Колмогоров А Н, Петровский И Г, Пискунов Н С *Бюлл. МГУ. Матем. и мех.* **1** (6) 1 (1937); Колмогоров А Н *Избранные труды. Математика и механика* (Отв. ред. С М Никольский) (М.: Наука, 1985) с. 221 [Kolmogorov A N *Selected Works* Vol. 1 (Ed. V M Tikhomirov) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1991) p. 242]
9. Zeldovich Ya B et al. *Astron. Acta* **15** 313 (1970)
10. Гельфанд Б Е и др. *Физика горения и взрыва* (4) 118 (1985)
11. He L *Combust. Flame* **104** 401 (1996)
12. Kapila A K et al. *Combust. Theory Model.* **6** 553 (2002)
13. Sharpe G J, Short M J. *Fluid Mech.* **476** 267 (2003)
14. Mechik K A et al. *Nonequilibrium Processes* Vol. 1 (Eds G D Roy, S M Frolov, A M Starik) (Moscow: Torus Press, 2005) p. 324
15. Liberman M A, Kiverin A D, Ivanov M F *Phys. Rev. E* **85** 056312 (2012)
16. Konnov A A *Хим. физика* **23** (8) 5 (2004)
17. Kusharin A Y et al. *Combust. Sci. Technol.* **135** 85 (1998)
18. Ó Conaire M et al. *Int. J. Chem. Kinet.* **36** 603 (2004)
19. Warnatz J, Maas U, Dibble R W *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation* (Berlin: Springer, 2006)
20. Иванов М Ф и др. *Докл. РАН* **434** 756 (2010) [Ivanov M F et al. *Dokl. Phys.* **55** 480 (2010)]
21. Gu X J, Emerson D R, Bradley D *Combust. Flame* **133** 63 (2003)
22. Maas U, Warnatz J *Combust. Flame* **74** 53 (1988)
23. Kiverin A D et al. *Phys. Rev. E* **87** 033015 (2013)
24. Coward H F, Jones G W "Limits of flammability of gases and vapors", Bulletin 503 (Washington: U.S. Bureau of Mines, 1952); <http://digicoll.manoa.hawaii.edu/techreports/PDF/USBM-503.pdf>
25. "Mitigation of Hydrogen Hazards in Severe Accidents in Nuclear Power Plants", IAEA-TECDOC-1661 (Vienna: IAEA, 2011); http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TE_1661_Web.pdf
26. Bach G G, Knystautas R, Lee J H *Symp. (Int.) Combust.* **12** 853 (1969)
27. Urtiew P A, Oppenheim A K *Proc. R. Soc. Lond. A* **295** 13 (1966)
28. Oran E S, Gamezo V N *Combust. Flame* **148** 4 (2007)
29. Ivanov M F, Kiverin A D, Liberman M A *Phys. Rev. E* **83** 056313 (2011)
30. Ivanov M F, Kiverin A D, Galburt V A *Combust. Sci. Technol.* **182** 1683 (2010)
31. Зельдович Я Б *ЖТФ* **17** (1) 3 (1947)
32. Гостинцев Ю А, Истратов А Г, Фортвов В Е *Докл. РАН* **353** 55 (1997) [Gostintsev Yu A, Istratov A G, Fortov V E *Dokl. Phys. Chem.* **353** 83 (1997)]
33. Liberman M A et al. *Phys. Fluids* **16** 2476 (2004)
34. Щелкин К И *ДАН СССР* **23** 636 (1939)
35. Щелкин К И *УФН* **87** 273 (1965) [Shchelkin K I *Sov. Phys. Usp.* **8** 780 (1966)]
36. Ivanov M F, Kiverin A D, Liberman M *Int. J. Hydrogen Energy* **38** 16427 (2013)
37. Kuznetsov M et al. *Shock Waves* **14** 205 (2005)
38. Salamandra G D, Bazhenova T V, Naboko I M *Symp. (Int.) Combust.* **7** 851 (1959)
39. Wu M et al. *Proc. Combust. Inst.* **31** 2429 (2007)
40. Zeldovich Ya B *Acta Physicochim. USSR* **21** 577 (1946)
41. Зельдович Я Б, Садовников П Я, Франк-Каменецкий Д А *Окисление азота при горении* (М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1947)
42. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966) [Zel'dovich Ya B, Raizer Yu P *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Mineola, N.Y.: Dover Publ., 2002)]
43. Зельдович Я Б "Окисление азота при горении" Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (Л.: Ин-т хим. физики, 1939)
44. von Liebig J *Ann. Chim. Phys.* **35** 329 (1827)
45. Goldsmith P et al. *Nature* **244** 545 (1973)
46. Noxon J F *Geophys. Res. Lett.* **3** 463 (1976)
47. Chameides W L et al. *J. Atmos. Sci.* **34** 143 (1977)
48. Chameides W L *Nature* **277** 123 (1979)
49. Goldenbaum G C, Dickerson R R J. *Geophys. Res.* **98** (D10) 18333 (1993)
50. Crutzen P J *Quart. J. R. Meteorol. Soc.* **96** 320 (1970)

51. Rowland F S, Molina M J *Rev. Geophys. Space Phys.* **13** (1) 1 (1975)
52. Crutzen P J *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **7** 443 (1979)
53. Solomon S *Rev. Geophys.* **37** 275 (1999)
54. Schumann U, Huntrieser H *Atmos. Chem. Phys.* **7** 3823 (2007)
55. Christian H J et al. *J. Geophys. Res.* **108** (D1) 4005 (2003)
56. DeMore W B et al. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling Evaluation* (Pasadena, Calif.: Jet Propulsion Lab., 2011) p. 17
57. Кузнецов Н М *Термодинамические функции и ударные адиабаты воздуха при высоких температурах* (М.: Машиностроение, 1965)
58. Ogawa T, in *Handbook of Atmospheric Electrodynamics* Vol. 1 (Ed. H Volland) (Boca Raton, FL: CRC Press, 1995) p. 93
59. Dwyer J R, Uman M A *Phys. Rep.* **534** 147 (2014)
60. Базелян Э М, Райзер Ю П *УФН* **170** 753 (2000) [Bazelyan E M, Raizer Yu P *Phys. Usp.* **43** 701 (2000)]
61. Rakov V A, Uman M A *Lightning: Physics and Effects* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003)
62. Stone J M, Norman M L *Astrophys. J. Suppl.* **80** 753 (1992)
63. Клумов Б А и др. *УФН* **164** 617 (1994) [Klumov B A et al. *Phys. Usp.* **37** 577 (1994)]
64. Фортгов В Е и др. *УФН* **166** 391 (1996) [Fortov V E et al. *Phys. Usp.* **39** 363 (1996)]
65. Клумов Б А *Письма в ЖЭТФ* **70** 360 (1999) [Klumov B A *JETP Lett.* **70** 363 (1999)]
66. Клумов Б А и др. *УФН* **175** 767 (2005) [Klumov B A et al. *Phys. Usp.* **48** 733 (2005)]
67. Русанов В Д, Фридман А А *Физика химически активной плазмы* (М.: Наука, 1984)
68. Lawrence M G et al., in *Handbook of Atmospheric Electrodynamics* Vol. 1 (Ed. H Volland) (Boca Raton, FL: CRC Press, 1995) p. 189
69. *The Natural Stratosphere of 1974* (CIAP Monograph) (Springfield, VA: US Dept. Commerce, 1975)
70. Гуревич А В и др. *УФН* **179** 779 (2009) [Gurevich A V et al. *Phys. Usp.* **52** 735 (2009)]
71. Гуревич А В, Зыбин К П *УФН* **171** 1177 (2001) [Gurevich A V, Zybin K P *Phys. Usp.* **44** 1119 (2001)]
72. Borovička J, частное сообщение (2013)

From combustion and detonation to nitrogen oxides

M.F. Ivanov, A.D. Kiverin, B.A. Klumov, V.E. Fortov

Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,

ul. Izhorskaya 13/2, 125412 Moscow, Russian Federation

E-mail: ivanov_mf@mail.ru, alexeykiverin@gmail.com, klumov@mpe.mpg.de, fortov@ras.ru

This paper looks at Ya.B. Zeldovich's ideas on the combustion and detonation physics of gas mixtures and how they evolved as work in this field progressed. The paper demonstrates the fundamental role of Zeldovich's concept of spontaneous combustion wave in studying transient initiation processes for various combustion regimes and in determining the energy and concentration inflammation limits for combustible gas mixtures. It shows how his notion that flame front stretching crucially influences flame acceleration in channels explains in a new way the deflagration-to-detonation transition in highly reactive gaseous mixtures. Most of the presented results were obtained by simulation, allowing Zeldovich's ideas to be extended to the combustion of real gaseous mixtures, where chemical reactions and gasdynamical flows add hugely to the complexity of the problem. The paper concludes by using Zeldovich's mechanism to assess the amount of nitrogen oxide produced by a lightning discharge.

PACS numbers: 52.80.Mg, 82.33.Vx, 88.20.jj

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201403c.0247

Bibliography — 72 references

Received 13 December 2013, revised 14 January 2014

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **184** (3) 247–264 (2014)

Physics – Uspekhi **57** (3) (2014)