

© И.С. ЗАСЛОНКО, С.М. ФРОЛОВ,  
В.Н. СМИРНОВ, У.С. АХМЕДОВ, Б.Е. ГЕЛЬФАНД

### О ВОЗМОЖНОСТИ УСКОРЕНИЯ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В СРЕДЕ С ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

(Представлено академиком В.И. Гольданским 15 XII 1989)

Распространение ударных волн (УВ) в реагирующих средах приводит к химическим превращениям, что в свою очередь оказывает влияние на характеристики УВ. Ограничившись суммарно эндотермическими превращениями, отметим в этой связи проблематику потери устойчивости УВ [1], а также круг вопросов, которые в [2, 3] именуется аномальной релаксацией. Для продвижения в решении отмеченных задач существенным является выбор модельных систем с хорошо изученной кинетикой.

В данной работе используется пентакарбонил железа (ПКЖ),  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , распад которого и последующая конденсация парообразного железа исследованы в [4, 5]. Наиболее примечательной особенностью процесса является знакопеременный тепловой эффект. Действительно, если фрагментация ПКЖ до атомов Fe и молекул CO сопровождается охлаждением газа, то при последующей конденсации Fe происходит разогрев газа, но до уровня, меньшего начальной температуры на фронте УВ, т.е. процесс в целом эндотермичен. Масштаб начального охлаждения и последующего разогрева зависит от мольной доли ПКЖ в смеси. В описанных ниже экспериментах содержание ПКЖ в смеси варьировалось в широких пределах.

Опыты по измерению скорости УВ в смесях ПКЖ в аргоне (Ar) проводили на двух ударных трубах из нержавеющей стали. Параметры ударных труб — диаметр, длины секций высокого (СВД) и низкого (СНД) давления, а также измерительные базы указаны в табл. 1. Скорость УВ измеряли с помощью пьезодатчиков давления по времени прохождения базового расстояния между датчиками. Система подготовки газа, откачки и другие особенности изложены в [6, 7].

В опытах с чистым Ar наблюдалось постоянство скорости УВ по длине трубы или слабое ее уменьшение. Небольшое замедление распространения УВ наблюдалось и в смеси 0,1% ПКЖ в Ar. Резким контрастом по отношению к этим вполне обычным наблюдениям оказались опыты со смесями, содержащими 0,3% и более ПКЖ в Ar (табл. 1), которые демонстрируют значительное ускорение УВ при распространении в ударной трубе ( $V$  — скорость УВ,  $\Delta V$  — ее изменение). Для объяснения этих эффектов проведено математическое моделирование распространения плоской УВ в смеси ПКЖ + Ar.

Процесс разложения  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и конденсации Fe в УВ моделируем схемой двух сопряженных реакций



где  $X_1 = [\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ,  $X_2 = [\text{CO}]$ ,  $X_3 = [\text{Fe}]$ ,  $X_4 = [\text{конденсат}]$ ,  $Q_1$  и  $Q_2$  — теплоты реакций; инертный разбавитель  $X_5 = [\text{Ar}]$ , начальная концентрация смеси  $M = [M]$ . Предположим, что кинетические уравнения для  $X_1$  и  $X_3$  имеют вид

$$dX_1/dt = -k_1X_1M, \quad dX_3/dt = k_1X_1M - k_2X_3^2,$$

причем эффективная константа  $k_2 = \eta(T)k_2^0$  характеризует конденсацию Fe и коагуляцию частиц конденсата ( $k_2^0 = \text{const}$ ). При высокой температуре  $T$  конденса-

Таблица 1

Результаты измерений ускорения ударных волн в смесях Fe(CO)<sub>5</sub> + Ar

№ пп.	Содержание Fe(CO) <sub>5</sub> в Ar (%)	$\Delta V_{1,2}$ , * м/с	$\Delta V_{1,2}$ , ** м/с	$\Delta V_{2,3}$ , ** м/с	$V_{1,2}, V_{2,3}$ , м/с	$\Delta V V^{-1}$ , %
1	0,3	+3,5 (29) ***	—	—	1200	0,3; —
2	1,0	+25 (32)	—	—	—	2; —
3	3,0	+38 (22)	17 (5)	34 (5)	—	3,2; 4,3
4	10,0	—	30 (7)	51 (7)	—	—6,8
5	20,0	—	198 (5)	52 (5)	—	—21

\* Измерены на ударной трубе  $d = 75$  мм,  $l_{\text{СНД}} = 3$  м,  $l_{\text{СВД}} = 1,5$  м; базы:  $\Delta l_{1,2} = 528$  мм,  $\Delta l_{2,3} = 280$  мм.\*\* Измерены на ударной трубе  $d = 38$  мм,  $l_{\text{СНД}} = 2$  м,  $l_{\text{СВД}} = 1$  м,  $\Delta l_{1,2} = \Delta l_{2,3} = 300$  мм.

\*\*\* В скобках указано число опытов, по которым проведено усреднение.

Таблица 2

Значения характерных скоростей ударной волны при постоянной скорости контактной границы

$u_p$	$v_1$	$v_2$	$v_3$	$\Delta$ , %	$\omega$ , %
4,0	5,09	4,82	5,09	0	5,6
4,1	5,21	4,94	5,29	1,5	7,1
4,5	5,68	5,38	5,80	2,1	7,8
5,0	6,27	5,93	6,5	3,7	9,6
5,5	6,87	6,52	7,14	3,9	9,5
6,0	7,47	7,23	7,61	1,9	5,3
6,3	7,83	7,58	7,83	0	3,7

ции нет и  $\eta(T) \rightarrow 0$ . Реакция (1) эндотермическая ( $Q_1 < 0$ ), (2) — экзотермическая ( $Q_2 > 0$ ), суммарная реакция  $X_1 \rightarrow 5X_2 + m^{-1}X_4$  эндотермическая.

Введем безразмерные переменные: время  $\tau = k_2^0 [M] t$ , координату  $\xi = X k_2^0 [M] / (\gamma_0 R_0 T_0)^{0,5}$ , скорость  $u = U / (\gamma_0 R_0 T_0)^{0,5}$ , скорость УВ  $v = V / (\gamma_0 R_0 T_0)^{0,5}$ , давление  $p = P / P_0$ , температуру  $\theta = T / T_0$ , плотность  $\sigma = \rho / \rho_0$ , внутреннюю энергию  $\epsilon = \epsilon / R_0 T_0$ , тепловые эффекты  $\alpha_1 = Q_1 / R_0 T_0$ ,  $\alpha_2 = Q_2 / R_0 T_0$ , теплоемкость  $c_p = C_p / R_0$  и молекулярную массу  $\mu_i = M_i / M_0$  ( $i = 1 \dots 5$ ). Здесь  $\gamma, R$  — отношение теплоемкостей и газовая постоянная, индекс 0 относится к величинам в исходной смеси. В принятых переменных уравнения сохранения для течения многокомпонентной смеси идеальных газов примут вид

$$\partial \sigma / \partial \tau + \partial(\sigma u) / \partial \xi = 0, \quad \partial u / \partial \tau + u \partial u / \partial \xi = (\gamma_0 \sigma)^{-1} \partial p / \partial \xi,$$

$$\partial \epsilon / \partial \tau + u \partial \epsilon / \partial \xi = -p \sigma^{-1} \partial u / \partial \xi,$$

$$\partial Y_1 / \partial \tau + u \partial Y_1 / \partial \xi = -k_1 Y_1 / k_2^0,$$

$$\partial Y_2 / \partial \tau + u \partial Y_2 / \partial \xi = 5 \mu_2 k_1 Y_1 / \mu_1 k_2^0,$$

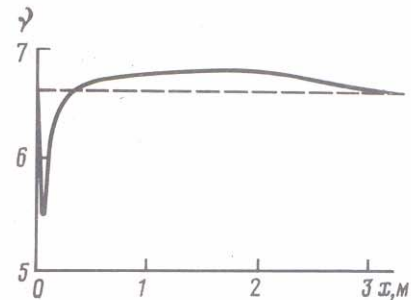
$$\partial Y_3 / \partial \tau + u \partial Y_3 / \partial \xi = k_1 \mu_3 Y_1 / k_2^0 \mu_1 - \eta(T) Y_3^2 / \mu_3,$$

$$\partial Y_4 / \partial \tau + u \partial Y_4 / \partial \xi = \eta(T) \mu_4 Y_3^2 / m \mu_3^2,$$

$$\partial Y_5 / \partial \tau + u \partial Y_5 / \partial \xi = 0,$$

где  $Y_i$  — массовые концентрации компонентов. Систему уравнений замыкают урав-

Рис. 1. Расчетная зависимость скорости УВ от пройденного расстояния при постоянной скорости поршня  $u_p = 5,32$



нения состояния, соотношение для теплоемкости смеси идеальных газов и термодинамическое соотношение между  $p$ ,  $\sigma$  и  $\epsilon$ :

$$\epsilon = -\alpha_1 Y_1 + \alpha_2 Y_4 + c_p(\theta - 1) - p\sigma^{-1}.$$

Интенсивность сильной УВ полностью определяется скоростью контактной границы (КГ) между рабочим и исследуемым газами. Если скорость КГ сверхзвуковая по отношению к скорости звука в рабочем газе, то термохимические явления в исследуемой смеси не влияют на скорость его расширения; КГ движется с постоянной скоростью  $u_p = \text{const}$  до тех пор, пока ее не догонит отраженная от закрытого конца трубы волна разрежения. Если рабочий газ — гелий, то сверхзвуковое истечение достигается при  $u_p \gtrsim u_p^* = 4,07$ . При решении задачи считаем, что УВ поддерживается непроницаемым поршнем. Начальные и граничные условия:  $\tau = 0, \xi \geq 0: u = 0, p = \sigma = \theta = 1, \epsilon = \epsilon_0, Y_1 = Y_{10}, Y_2 = Y_3 = Y_4 = 0, Y_5 = 1 - Y_{10}; \tau > 0, \xi = 0: u = u_p$ . Приведем значения параметров, используемых в расчетах:  $[M] = 10 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}, k_1 = [M] \cdot 10^{14} \exp(-30000/RT) \text{ с}^{-1}, k_2^0 = 10^5 \text{ м}(\text{моль} \cdot \text{с})^{-1}; Y_{10} = 0,3; \alpha_1 = -65; \alpha_2 = 170; m = 100, \mu_1 = 196; \mu_2 = 28; \mu_3 = 56; \mu_4 = 5,6 \cdot 10^3; \mu_5 = 44 \text{ кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}, \gamma_1 = 1,1; \gamma_2 = 1,4; \gamma_3 = 1,67; \gamma_4 = 1,01; \gamma_5 = 1,67; u_p = 3-7$ . Для функции  $\eta(\theta)$  принято

$$\eta(\theta) = \begin{cases} 1 & \text{при } \theta \leq \theta_{\min}, \\ (\theta - \theta_{\min})(\theta_{\max} - \theta_{\min})^{-1} & \text{при } \theta_{\min} < \theta < \theta_{\max}, \\ 0 & \text{при } \theta \geq \theta_{\max}, \end{cases}$$

где  $\theta_{\min} = 7,67, \theta_{\max} = 10$ .

При медленном изменении параметров в потоке за УВ допустимо квазистационарное приближение. Из уравнения неразрывности

$$u_p = v(1 - \sigma^{-1})$$

и уравнения прямой Рэлея—Михельсона

$$p = 1 + \gamma_0 v^2 (1 - \sigma^{-1})$$

получим для скорости УВ при  $u_p = \text{const}$

$$v = c(p_p - 1),$$

где  $c = (u_p \gamma_0)^{-1}$ , а  $p_p$  — давление смеси на КГ. Протекание реакций (1), (2) приводит к изменению  $p_p$ , следовательно, будет меняться и скорость УВ.

В табл. 2 приведены значения начальной  $v_1$ , минимальной  $v_2$  и максимальной  $v_3$  скоростей УВ при фиксированной скорости  $u_p$ , полученные на основе решения стационарной задачи (методом Рунге—Кутты). В указанном диапазоне  $u_p$  скорость УВ сначала уменьшается от  $v_1$  до  $v_2$ , а затем возрастает до  $v_3$ . Видно, что при  $4,0 < u_p < 6,3$  ( $5,1 < v_1 < 7,8$ ) УВ может усиливаться по отношению к начальной ("замороженной") скорости  $v_1$ . Относительное усиление  $\Delta = (v_3 - v_1)v_1^{-1}$  достига-

ет максимума ( $\approx 4\%$ ) при  $\nu_1 \approx 6,9$ . Величина  $\omega = (\nu_3 - \nu_2)\nu_2^{-1}$  в табл. 2 — усиление УВ по отношению к минимальной скорости — достигает максимума ( $\approx 10\%$ ) при  $\nu_1 \approx 6,3$ .

На рис. 1 приведены результаты решения нестационарной задачи. Задачу решали численно (в переменных Лагранжа) методом сквозного счета с введением искусственной вязкости [8]. Видно, что сначала УВ быстро ослабляется, затем ее интенсивность нарастает. Ввиду быстрого (почти изохорического) распада ПКЖ за УВ последняя не успевает адаптироваться к условиям в спутном потоке, и ее скорость снижается до значений, существенно меньших  $\nu_2$ . Величина  $\Delta \approx 3\%$  удовлетворительно согласуется со стационарным решением. В дальнейшем происходит ослабление УВ до  $\nu = \nu_1$  (рис. 1, штриховая линия).

Таким образом, наблюдаемое в экспериментах усиление УВ объясняется, по-видимому, постоянством скорости КГ между рабочим и исследуемым газами и немонотонностью тепловыделения в процессе превращения ПКЖ. Расчеты показывают, что УВ может разогнаться до скорости, превышающей скорость УВ в "замороженной" смеси.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
Академии наук СССР, Москва

Поступило  
27 XII 1989

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 414 с.
2. Griffiths R., Sandeman R., Hornung H. — J. Phys. D.: Appl. Phys., 1976, vol. 9, p. 1681–1685.
3. Мишин Г.И., Бедин А.П., Юценкова Н.И. и др. — ЖТФ, 1981, т. 51, с. 2315–2319.
4. Заслонко И.С., Муко-сеев Ю.К., Смирнов В.Н. — Хим. физика, 1982, т. 2, с. 622–628.
5. Айзатулин С.К., Заслонко И.С., Смирнов В.Н. и др. — Там же, 1985, т. 4, с. 851–857.
6. Заслонко И.С., Мозжухин Е.В., Мукосеев Ю.К. и др. — Физ. горения и взрыва, 1978, т. 14, с. 101–106.
7. Смирнов В.Н. Канд. дис. М.: ИХФ АН СССР, 1979. 142 с.
8. Рихтмайер Р., Мортон К. Разностные методы решения краевых задач. М.: Мир, 1972. 212 с.