# М. Нетлетон Детонация в газах

Издательство «Мир»

# Детонация в газах

# Gaseous Detonations: their nature, effects and control

Michael A. Nettleton

London New York Chapman and Hall

# М. Нетлетон Детонация в газах

Перевод с английского канд. физ.-мат. наук Б. С. Ермолаева и канд. физ.-мат. наук С. М. Фролова

под редакцией д-ра физ.-мат. наук **Л. Г. Гвоздевой** 



Москва «Мир» 1989

ББҚ 22.253.3 H57 УДҚ 532

#### Нетлетон М.

# Н57 Детонация в газах: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 280 с., ил. ISBN 5-03-000704-0

В книге автора из Австралии обобщены результаты обширных исследований газовой детонации. Изложены основные физические идеи и систематизированы экспериментальные данные об особенностях горючих смесей, процессе возникновения детонации, свойствах детонационных волн, их действии на конструкции. Рассмотрены методы решения проблем взрывобезопасности газовых и аэродисперсных систем в промышленности.

персных систем в промышленности. Для научных работников в области физической газодинамики, инженеровконструкторов, работающих над проблемами взрывобезопасности, а также студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

 $H\frac{1708000000-135}{041(01)-89}$ 75-89, ч. 1

ББК 22.253.3

Редакция литературы по новой технике и космическим исследованиям

ISBN 5-03-000704-0 (русск.) ISBN 0-412-27040-4 (англ.)

- © Michael Nettleton, 1987. This book was originally published in the English language by Chapman & Hall Ltd. of London
- © перевод на русский язык, «Мир», 1989

### Предисловие редактора перевода

Работ по детонации в газах и много и мало. С одной стороны, огромное множество статей опубликовано с конца прошлого века и большинство из них не потеряло актуальности — в них содержатся конкретные данные о детонации в разнообразных реагирующих газовых смесях. С другой стороны, обобщающих монографий совсем немного. Не перечисляя всех, хочется прежде всего отметить монографию Я. Б. Зельдовича и А. С. Компанейца (1955 г.), в которой изложена теория детонации, и книгу К. И. Щелкина (1949 г.). В книге Льюиса и Эльбе (1948 г. и в монографии Иоста (1952 г.) обобщен экспериментальный материал, полученный к 1950-м годам, за полвека исследования детонации. В начале 1960-х годов советскими исследователями была открыта многомерная структура детонационного фронта. Эти достижения подробно описаны в монографиях Б. В. Войцеховского, В. В. Митрофанова и М. Е. Топчияна (1963 г.), а также К. И. Щелкина и Я. К. Трошина (1963 г.). После этих книг на русском языке специальных монографий по газовой детонации не было за исключением разделов в книгах по горению и ударным волнам, а количество журнальных публикаций и у нас и за рубежом непрерывно возрастало. Причем не было ни книг, ни обзоров, обобщающих данные с инженерной точки зрения.

Предлагаемый читателю русский перевод книги М. Нетлетона восполняет создавшийся пробел. В книге обобщены экспериментальные данные (в том числе полученные самим Нетлетоном) по газовой детонации. Рассмотрены особенности сред, способных к воспламенению и детонации, в том числе свойства запыленных сред и многофазных смесей. Приведенные данные систематизированы так, что книга позволяет получить ответы на практические вопросы: каким нагрузкам подвергаются конструкции при взрыве на химическом предприятии, как следует проектировать технологическое оборудование, чтобы повысить безопасность при возможном возникновении детонации, и т. д. Важность этих вопросов стала особенно ясна после аварий в Бхопале и Чернобыле.

Цель книги определила ее стиль. В ней нет сложных математических выкладок, а все внимание обращено на ясное изложение физических идей, четкое представление аппроксимационных формул, таблиц и графиков.

В книге приведена обширная библиография. Конечно, более полное цитирование работ советских авторов могло бы улучшить книгу, однако нашим читателям эта литература доступна — большинство работ опубликовано в журналах «Физика горения и взрыва» и «Химическая физика». Для удобства читателей в конце книги приведен дополнительный список ряда книг и статей, опубликованных за последние два года.

Перевод выполнен канд. физ.-мат. наук Б. С. Ермолаевым (гл. 1—5) и канд. физ.-мат. наук С. М. Фроловым (гл. 6—9)

Можно надеяться, что книга будет полезна специалистам по проектированию и эксплуатации химических предприятий, а также научным работникам — исследователям явлений газодинамики горения и взрыва в газах.

Л. Гвоздева

## Предисловие

Мое знакомство с удивительным миром явлений, связанных с детонационными волнами, состоялось во время работы на отделении физики в Уэльском университете и на отделении инженерной механики в Лидсовском университете. Я особенно благодарен проф. Эдвардсу из Уэльского университета, который уверенно направил меня, указав основные труды среди огромного количества работ по газовой детонации. Более того, проф. Эдвардс написал краткое изложение основного содержания одномерных теорий детонации, и гл. 2 построена на основе его рукописи. И то, что мне удалось написать эту книгу, - во многом следствие его вклада. Кроме того, я хотел бы выразить признательность проф. Брадли из Лидсовского университета за тот энтузиазм, с которым он поддержал мою попытку разработать модель пределов детонации, основанную на зависимости длины преддетонационного участка от состава смеси. Текст книги был подготовлен во время работы в указанных двух научных коллективах, и я благодарен руководству Центральной лаборатории по исследованию электрических явлений, которое любезно предоставило мне такую возможность.

Я особенно благодарен акад. Я. Б. Зельдовичу, который согласился уделить часть своего драгоценного времени, чтобы высказать замечания по рукописи и написать предисловие. Меня всегда восхищали его энциклопедические знания мировой литературы и меткие цитаты из классиков, и это побуждает меня привести слова Гераклита: «Все течет, все меняется».

Далее я хочу высказать искреннюю благодарность художникам-иллюстраторам, которые преобразовали мои грубые рисунки в четкие диаграммы и графики, машинисткам, которые терпеливо разбирали многочисленные черновые наброски и вставки по каждой главе, и д-ру Томасу из Уэльского университета, который любезно выполнил расчеты параметров детонации Чепмена — Жуге, приведенные в гл. 2.

Особую признательность заслуживает миссис Финниган из Центральной лаборатории по исследованию электрических явлений, которая внимательно прочитала текст книги и список литературы. Неоценимое значение для содержания книги имели многочисленные дискуссии с коллегами, занимающимися проблемами детонации, которых невозможно перечислить всех поименно, но которых я с благодарностью вспоминаю.

И наконец, я приношу извинения моим дочерям Наоми и Ребекке за те дни, когда работа над книгой продвигалась мучительно медленно и я был не слишком терпелив с ними.

### Предисловие акад. Я.Б.Зельдовича к английскому изданию

Понятие о детонации родилось после гибельных взрывов в угольных шахтах, происшедших более 100 лет назад. Ранее исследовались лишь медленные процессы горения. Лампа Дэви, защищенная сеткой, и «История свечи» Фарадея были первыми вехами этого направления исследований.

На первый взгляд казалось совершенно непонятным, каким образом медленное дозвуковое горение могло привести к значительным механическим эффектам. Ясность пришла после лабораторных экспериментов, выполненных французскими исследователями, которые обнаружили детонацию горючих смесей в стеклянных трубках.

Другой источник наших знаний и интересов в области детонации — теория. Известно, что знаменитый математик Риман получил ударные волны в инертных средах буквально на кончике пера. Он показал, что движение сжимаемого газа приводит к образованию разрывов со скачкообразным увеличением давления, плотности и температуры — даже если начальные условия были абсолютно гладкими. Современный читатель отметил бы нелинейность уравнений газовой динамики; он назвал бы Римана провозвестником современной теории катастроф. Точные термодинамические уравнения ударных волн были выведены Гюгонио. Обобщение на химически активные среды не составило большого труда, и теория детонации Чепмена и Жуге родилась одновременно с ХХ в.

Нерешенные задачи остались. Амплитуда ударной волны зависит от внешних факторов. Детонация есть самоподдерживающийся процесс. Ее свойства должны зависеть лишь от энергии, плотности и других характеристик исходной смеси. Однако формально уравнения Чепмена и Жуге допускают семейство конечных решений. Авторы были вынуждены предложить новый принцип (минимальной скорости или минимальной энтропии), чтобы выбрать единственное решение. Принцип работал хорошо и давал хорошее согласие с экспериментом. Зельдовичу (1940), Дёрингу (1942) и фон Нейману (1943) удалось независимо друг от друга прийти к основополагающей идее о горении, которое возбуждается ударной волной, бегущей впереди зоны химической реакции.

Однако этими работами история не заканчивается. В горной промышленности применяются бризантные ВВ. Продукты детонации с плотностью, более чем вдвое превышающей плотность воды, нельзя считать идеальными газами. Выдающийся теоретик Ландау вместе со Станюковичем дали адекватное описание термодинамики процесса для этого случая. Оно послужило началом исследований мегабарных динамических давлений. Источник денежных вознаграждений нобелевским лауреатам, — это главным образом прибыль от производства твердых BB.

Дальнейшее изучение проблемы газовой детонации позволило обнаружить, что детонационные волны обладают сложной структурой. Идеализированная картина, предложенная Зельдовичем — Дёрингом — фон Нейманом, оказалась неустойчивой в случае реальных химических реакций, котрые обладают сильной зависимостью от температуры. Точной теории детонации до сих пор не создано!

Очень важная проблема — формирование детонационной волны из медленного горения. Здесь исторической вехой явились эксперименты Щелкина — магическое влияние спирали, турбулизирующей движение газа перед пламенем. Роль внутренней неустойчивости плоского медленного пламени (Ландау, Дарье) еще не выяснена.

Цель предыдущего краткого исторического очерка («явление детонации в двух словах») — дать читателю представление о том, насколько сложен и многогранен предмет детонации. Он также показывает трудность задачи, стоявшей перед автором книги — М. Нетлетоном. Рассмотреть всю данную область с одинаковой полнотой вряд ли возможно, и автор остановил свой выбор на очень важной стороне проблемы. Главная тема — вопросы безопасности при обращении с горючим газом или смесями пыли с воздухом и кислородом. Важные исключения — ацетилен и озон, которые могут детонировать даже в виде чистого газа без воздуха или горючих примесей.

Актуальность темы очевидна. Взрывы и особенно детонация на химических предприятиях приводят к большим людским и материальным потерям. Однако сложность проблемы огромна, хотя бы потому, что катастрофы возникают в непредсказуемых, неожиданных для конструкторов ситуациях. В этих плохо определенных ситуациях общие знания плюс интуиция оказываются полезней сложных математических теорий и расчетов.

На мой взгляд, работа автора согласуется с поставленной целью. После введения, в гл. 2 и 3, рассмотрены идеализированные и реальные структуры детонационных волн.

Изложение ясное. Инженер или студент, специализирующийся в технических науках, сможет применять эти сведения без большой необходимости обращаться к другой литературе.

В качестве пожелания для второго издания я бы выделил вопросы, связанные с потерями. Потери энергии и импульса, а также потери, обусловленные незавершенностью химических реакций, очень важны. Они приводят к снижению скорости детонации и падению давления за ударным скачком по сравнению с идеальными термодинамическими расчетами. Наконец, если потери становятся больше некоторой определенной величины, то они приводят к срыву детонации. Теория потерь создана лишь для одномерного случая. Поэтому нелегко дать немедленный ответ на практические вопросы. Однако это важно и в принципе.

Вторая проблема, которую следовало бы рассмотреть более подробно, — вопрос о промежуточных режимах. В трубе с шероховатыми стенками (спираль Щелкина) возможно ударно-волновое воспламенение, когда ударная волна отражается на витках спирали. Однако сгорание всей массы газа может осуществляться в процессе турбулентного горения, распространяющегося от стенки к центру трубы. В соответствии с этой картиной расчетные давления будут выше, чем при детонации Чепмена — Жуге.

Автор приводит много примеров, когда смеси вблизи предела оказываются в некоторых ситуациях более опасными, чем стехиометрические. В этой связи следует напомнить экспериментальные данные Зельдовича и Когарко (ДАН СССР, 1948, т. 63, с. 553).

В гл. 4 и 5 обсуждаются пределы детонации и ее возбуждение. Приводятся приближенный критерий для углеводородных смесей, основанный на экспериментах, и убедительные доводы в пользу его универсальности. Важное значение турбулентности и гидродинамических факторов подчеркнуто достаточно хорошо. Отдельная глава посвящена сложным геометрическим ситуациям.

Существенно предостережение автора относительно каскадных процессов — сначала сжатие газа и затем взрыв или детонация сжатого вещества. В качестве максимального эффекта приводится возможный подъем давления 160:1 по сравнению с 20:1 в точке Чепмена — Жуге.

Необычными, но очень важными для инженеров являются гл. 7—9, посвященные напряжениям и разрушениям, которые способна вызвать детонация, а также предупреждению детонации и трудностям, с которыми может встретиться исследователь. Отмечена возможная роль электростатических зарядов и электрического разряда, а последняя глава напомнила мне высказывание великого Бора: «Специалист — это тот, кто знает, какие ошибки можно сделать в его области знаний».

Обширен список литературы — 400 ссылок. На мой взгляд, русскую литературу по этому предмету можно было бы представить более обстоятельно. Имеется около 30 ссылок на русские статьи, большинство из них в переводах на английский язык. Я бы легко удвоил это количество, однако не уверен, будет ли это справедливо — возможно, коллеги из других стран смогли бы сделать то же самое.

Автора любой книги всегда подстерегает опасность написать либо «ничего обо всем» (когда тема расширяется чрезмерно), либо «все ни о чем» — когда дается все более и более точное и детальное изложение одного узкого вопроса. Мне представляется, что М. Нетлетон нашел золотую середину. Сам он — очень активный ученый. Зо ссылок на его собственные работы доказывают это. Он написал сжатую и полезную книгу, которую можно рекомендовать всем, кто имеет дело с детонацией и взрывобезопасностью.

Я. Зельдович

# I Введение

#### 1.1. Общие замечания

Увеличение размеров и сложности предприятий, на которых перерабатывают химические вещества, способные к экзотермическим реакциям, повышает опасность возникновения детонации. Детонация может возникать как внутри предприятия в горючих химических веществах, так и вне его в облаке газа, образующегося при случайной утечке жидкого или газообразного детонационноспособного вещества. Обзоры по взрывам таких облаков [1] отличаются особенной наглядностью. Инженеры, занятые проектированием предприятий, на которых могут накапливаться детонационноспособные газы, аэрозоли или облака пыли, сталкиваются с серьезными трудностями, пытаясь получить исходные данные, необходимые, чтобы обезопасить предприятие и окружающую территорию от возможного действия детонационной волны, возникновение которой следует учитывать при отклонении рабочего процесса от нормальных условий. Так, например, информация о пределах детонации по концентрации и начальному давлению детонационноспособных веществ, а также об интенсивности, распределении и длительности внутренних напряжений весьма немногочисленна и к тому же рассеяна поразличным источникам. Проблема усугубляется отсутствием полноценной теории, которая учитывала бы многомерную природу детонационных фронтов, наиболее заметно проявляющуюся в плохо детонирующих смесях. А ведь именно такие смеси с наибольшей вероятностью образуются в аварийных условиях. В результате широкое применение находят сильно упрощенные одномерные теории детонационных фронтов, в том числе и в таких ситуациях, когда эти теории могут привести к сомнительным выводам. Кроме того, инженеров-проектировщиков ожидают и другие неприятности. Так, например, если детонация инициируется в центре сосуда несферической формы, то в процессе формирования фронта детонационной волны происходят сложное взаимодействие волн разрежения и сжатия с ограничивающими стенками и последующее наложение возникающих волн. До сих пор на эти вопросы не обращалось должного внимания. Столь же ограничены сведения и о не менее сложных процессах, происходящих при взаимодействии самоподдерживающегося фрон-

#### Введение

та детонации с ограничивающими стенками в сосудах различной формы. Следует отметить, что близкие проблемы также встречаются при оценке возможного поражающего действия детонации облака газа на сооружения, оказавшиеся внутри его. Действительно, из-за кривизны фронта такой волны плоская поверхность здания, отражающая фронт, испытывает длительное воздействие, для расчета которого нужно решить очень сложную задачу. И только после преломления на границе раздела облако — воздух, пройдя некоторое расстояние по окружающей атмосфере, волна приобретает хорошо известный N-образный профиль давления, типичный для взрывных волн [2].

Детонации в газах посвящено несколько специальных монографий [3-7], а также обширные разделы в книгах по горению [8, 9], ударным волнам [10, 11] и авариям на производстве [12, 13] и многочисленные обзоры достижений в развитии теории явления [14-17]. Однако среди перечисленных публикаций нет ни одной, которая бы адресовалась непосредственно инженерам, занятым проектированием химических предприятий, и содержала бы все необходимые сведения о веществах, способных к детонации, причинах возникновения детонации и методах, позволяющих регулировать и ослаблять ее поражающее действие. Лишь обзор Мандея [18] написан с инженерных позиций. Однако в этот обзор включены только данные по легко детонирующим веществам, а также методы оценки разрушительного действия детонации. Более того, последние излагаются с позиций очень упрощенной теории одномерного детонационного фронта, применение которой, как будет показано ниже, может привести к опасной недооценке величины местных внутренних напряжений. Отсутствие инженерного подхода к предмету отчасти удивительно, если вспомнить, что первые исследования, выполненные в Великобритании Диксоном [19], были стимулированы гибельным взрывом, произошедшим в Лондоне в 1880 г. в газовой магистрали диаметром 1 м. Эти исследования включали ряд наблюдений огромной практической важности: так, например, Диксон сообщал, что вблизи места образования детонационного фронта возникают давления, превышающие те, которые создает стационарный детонационный фронт. Кроме того, в работе Диксона приводятся данные по влиянию изгибов трубы на местные давления, генерируемые при детонации, и сведения о процессах, происходящих при отражении двух сталкивающихся детонационных фронтов. Применение утонченных экспериментальных методов привело к существенному прогрессу в понимании механизма детонации. Однако было бы преждевременным требовать окончательной оценки. Полезно рассмотреть причины сложившейся ситуации. Вероятно, главная причина состоит в том, что одномерные модели сравнительно успешно применяются при описании усредненных свойств детонационных фронтов в системах, достаточно далеких от пределов детонации. Одномерные модели качественно рассмотрены в разд. 1.3, более подробный анализ дается в гл. 2.

#### 1.2. Наиболее употребительные термины

Свойства газовой детонации вызывают интерес представителей самых различных научно-технических дисциплин. Поэтому представляется целесообразным привести некоторые наиболее важные термины, широко используемые в литературе по детонации. Вообще говоря, эти термины можно разделить на две категории: одни отражают газодинамические аспекты детонации, другие относятся к химии процесса. Наибольшую трудность, несомненно, вызывает сжатое и точное определение термина «газовая детонация». Развернутые представления о газовой детонации даются в гл. 2 и 3, в которых излагаются классическая теория устойчивых самоподдерживающихся одномерных детонационных волн и экспериментальные данные, доказывающие и демонстрирующие их реальную нестационарную и многомерную природу. Полезно сначала рассмотреть детонационную волну как комплекс, состоящий из ударного фронта и одной или нескольких зон химической реакции, которые размещаются в потоке за ударным фронтом и поддерживают его за счет выделяемой энергии. Так как скорость ударного фронта изменяется от периферии к центру, то скорости выделения энергии в химических реакциях непостоянны. Поэтому, рассматривая энерговыделение в зонах реакции, можно описать лишь усредненные свойства ударного фронта и примыкающего к нему течения. В общем случае расстояние между зоной реакции и ударным фронтом изменяется в широком диапазоне в зависимости от ряда факторов, а именно от того, распространяется ли детонация в легко детонирующей смеси или вблизи пределов детонации и является ли среда чисто газовой или двухфазной. Следующий термин — «дефлаграция» — обычно используется при описании всех стадий развития пламени, начиная с нормального ламинарного горения и кончая комплексом, состоящим из пламени и ударного скачка, возникновение которого непосредственно предшествует образованию жесткой связи между зонами реакции и ударным фронтом в детонационной волне.

Термин «ударная волна» обозначает ударный скачок, толщина фронта которого равна нескольким длинам свободного пробега молекул и в пределах которой происходит резкое увеличение давления и плотности вещества (рис. 1.1). Первоначальное выделение энергии приводит к возбуждению поступательных и вращательных степеней свободы молекул, а колебательные сте-

пени свободы достигают равновесия на последующих стадиях. Скорость фронта Ws постоянна; обычно она определяется как безразмерная величина с помощью числа Маха  $M_s = W_s / a_1$ , где  $a_1$  — скорость звука перед фронтом и  $M_s > 1$ . B противоположность этому ударный скачок, скорость которого падает по мере увеличения пройденного расстояния, приближаясь к числу Маха, равному 1, называют взрывной волной. При оценке воздействия ударных и взрывных волн на здания используют такие параметры, как интенсивность ударной волны и избыточное давление. Интенсивность ударной волны z равна



Рис. 1.1. Гидродинамические условия на плоском фронте ударной волны, где x — зона релаксации, в которой достигают равновесия колебательные степени свободы (пик фон Неймана в детонационной вол-ис).

отношению давления за фронтом волны  $p_2$  к давлению перед фронтом  $p_1$  ( $z=p_2/p_1$ ); избыточное давление равно  $\Delta p =$ = ( $p_2-p_1$ )/ $p_1$ . Еще один распространенный термин — «поле течения». Он особенно часто используется при описании градиентов скорости газа и скорости звука за искривленными ударными скачками и ударными скачками, интенсивность которых изменяется при распространении по веществу. Как следует из определения взрывной волны, скорость газа и скорость звука непосредственно за фронтом такой волны падают по мере увеличения пройденного расстояния.

Если детонация возникает в результате ускорения пламени в смеси, заполняющей замкнутый объем, то в точке, где она возникает, обычно образуется еще один ударный фронт с примыкающей к нему зоной реакции, которые распространяются в обратном направлении — в продукты инициирующего пламени. Это — так называемая ретонационная волна, свойства которой до сих пор систематически не исследовались. Если принять, что ударный фронт — это сильная ударная волна с  $p_2/p_1 \ge 10$ , то, согласно оценке, почти 1/3 теплоты химической реакции может выделиться в дополнительной зоне реакции, когда концентрации продуктов достигнут равновесных значений при повышенных давлениях и температурах за фронтом волны.

Возвращаясь к химическим аспектам детонации, определим термин «стехиометрический коэффициент» ф, который связан с отношением масс горючего и окислителя в исходной смеси. Для

смесей углеводородов с кислородом или воздухом стехиометрической смесью принято называть смесь, при сгорании которой в качестве продуктов образуются только углекислый газ и пары воды. Впрочем, это определение не четкое, так как продукты химического превращения в зонах реакции в действительности включают окись углерода, водород, свободные радикалы (например, гидроксил) и атомы (например, водорода и кислорода), причем относительные концентрации этих веществ зависят от состава исходной смеси. Если содержание топлива в какой-либо смеси ниже, чем в стехиометрической, то такая смесь называется бедной по топливу или просто бедной; если же содержание топлива в смеси выше, чем в стехиометрической, то такая смесь называется богатой. Очевидно, что для таких окислителей, как высшие окислы азота, которые при разложении не полностью превращаются в азот, а образуют смеси азота и его низших окислов, определение стехиометрии отличается еще большим произволом. При возбуждении детонации в ускоряющихся пламенах решающую роль играет скорость ламинарного горения смеси S<sub>u</sub>. Она равна скорости, с которой пламя перемещается в свежую смесь перпендикулярно фронту. Скорость турбулентного горения St определяется аналогично. Это, однако, может привести к затруднениям при вычислении соответствующих поправок к скоростям течения перед турбулентными пламенами, когда размеры вихрей во фронте пламени сильно различаются по величине. Другой важный параметр, контролирующий ускорение пламен, — степень расширения є, равен отношению плотности исходной смеси к плотности продуктов:  $\varepsilon = \rho_u / \rho_p$ . И наконец, для характеристики зон химической реакции, распределенных в потоке за ударным скачком, используются термины «задержка воспламенения» (тід) и «энергия активации» (Еа). Задержка воспламенения равна промежутку времени от момента ударно-волнового сжатия и повышения температуры детонационноспособного вещества до возникновения экзотермических химических реакций, связанных обычно со стадией рекомбинации радикалов и атомов. Этой стадии предшествуют элементарные реакции, приводящие к стадии разветвления цепи, когда в результате взаимодействия одного радикала или атома с молекулой образуются два активных вещества, например

 $H^{\bullet}+O_2 \longrightarrow HO^{\bullet}+O^{\bullet}.$ 

Экспоненциальная зависимость скорости таких реакций от температуры выражается с помощью энергии активации, которая велика для начальных стадий реакции (таких, как диссоциация), менее значительна для реакций взаимодействия радикалов с молекулами и приближается к нулю для стадии рекомбинации.

#### 1.3. Одномерные модели детонации

Одномерные модели основаны на простом предположении о жесткой связи между ударным фронтом, скорость которого зависит от природы топлива и состава детонационноспособной смеси и обычно лежит в диапазоне от 1,5 до 4,0 км/с ( $4 \leq M_s \leq 8$ ), и зоной реакции, которая перемещается вслед за ударным фронтом с той же скоростью. Исходная модель, предложенная независимо Чепменом [20] и Жуге [21] (модель ЧЖ), основана на известном анализе Ренкина — Гюгонио с учетом подвода энергии. Предполагается, что состав продуктов соответствует равновесному для данных температуры и плотности вещества за фронтом. Обычно модель позволяет с высокой надежностью прогнозировать средние скорости детонации в условиях, когда можно пренебречь тепловыми и вязкими потерями. Расчеты показывают, что скорость детонации зависит от природы топлива и состава смеси, однако модель не дает никакой информации о пределах детонации. Модель основывается на неявном допущении о том, что выделение энергии локализуется в плоскости ударного скачка. Поскольку скорости химических реакций конечны, это допущение несправедливо. В этом слабость модели. Учтя возражения такого рода и проанализировав возможные величины тепловых и вязких потерь из зоны, разделяющей ударный скачок и плоскость, в которой достигается химическое равновесие, Зельдович [22], фон Нейман [23] и Дёринг [24] разработали новую модель (модель ЗНД).

Исходная модель ЗНД основана на гипотезе о том, что ударный скачок создает течение с такими плотностью и температурой, которые достаточны для возбуждения экзотермических реакций на сравнительно небольшом расстоянии (1-10 мм) за ударным скачком. Последующее развитие теории привело к созданию модели, согласно которой ударный скачок первоначально возбуждает в газе лишь поступательные и вращательные степени свободы, и задержка, в течение которой достигается равновесие по колебательным степеням, определяет время существования аномально высоких давлений. Однако оценки показывают, что при тех температурах и плотностях, которые достигаются непосредственно за типичными детонационными фронтами, равновесное распределение тепловой энергии должно наступать с задержками порядка 1 мкс. Таким образом, пик давления, предсказанный фон Нейманом, имеет слишком короткую длительность (рис. 1.1). Для того чтобы более точно оценить расстояние между ударным скачком и зоной реакции, в модель были введены более реальные уравнения, описывающие задержки воспламенения т<sub>ід</sub> для цепных реакций — наиболее типичных для детонационных процессов. Согласно этим уравнениям, время до начала реакций рекомбинации типа

 $H \cdot + OH \cdot + M \longrightarrow H_2O + M$ ,

которые в основном и обеспечивают энерговыделение, можно записать в виде выражения Аррениуса:

$$\tau_{ig} = [F]^{m} [O_{x}]^{n} \exp(E_{a}/RT), \qquad (1.1)$$

где [F] и  $[O_x]$  — концентрации горючего и окислителя соответственно,  $E_a$  — усредненная энергия активации, R — газовая постоянная, T — равновесная температура за ударным фронтом. Дальнейшее развитие модели позволило оценить концентрационные пределы детонации для взрывчатых смесей в замкнутых объемах [25, 26]. Подставляя экспериментальные значения m, nи  $E_a$  в уравнение (1.1), получим оценку  $1 \leq \tau_{ig} \leq 10$  мкс, которая соответствует температуре и плотности вещества за ударным скачком, распространяющимся со скоростью типичной детонационной волны. Полученная оценка означает, что типичное расстояние, разделяющее скачок и зону реакции в газовой смеси, лежит в интервале 1—10 мм. С учетом возможных потерь энергии из слоя газа такого размера можно вычислить уменьшение скорости детонации, обусловленное вязкими силами, и пределы детонации, если задаться некоторой (произвольной) величиной декремента скорости.

Хотя одномерные модели весьма удобны для рассмотрения свойств детонационного фронта и после усовершенствования могут принести пользу при выяснении механизмов, определяющих пределы детонации, следует помнить, что они не пригодны для анализа сложных задач о взаимодействии детонации со стенками ограничивающих оболочек. В таких задачах необходимо учитывать многомерную природу детонации. Важная роль структуры фронта была осознана лишь после открытия спиновой детонации [27, 28]. К сожалению, серьезные трудности, которые встретились при совместном анализе гидродинамики ударного фронта и кинетики химических реакций, привели к постепенному отставанию теории на фоне стремительного накопления экспериментальных данных по структуре детонационных фронтов и их взаимодействию со стенками оболочек. Из-за отсутствия более приемлемых моделей, по-прежнему широко применяются модели ЧЖ и ЗНД. Так, например, с помощью простых программ [29-31], основанных на одномерных моделях детонации, можно с довольно высокой точностью вычислить скорость детонации и ее зависимость от состава смеси, а также изменение температуры, давления и плотности на ударном фронте. Таким образом, необходимо более строго оценить применимость одномерных моделей, формальное изложение которых дано в гл. 2.

#### 1.4. Структура детонационной волны

На этом этапе целесообразно дать краткое описание основных свойств реальных детонационных волн и рассмотреть, насколько они отличаются от идеализированных представлений одномерной теории. Более подробно эти вопросы обсуждаются в гл. 4 при анализе локальных давлений, возникающих в результате взаимодействия детонационной волны с ограничивающими стенками. Здесь же достаточно отметить, что в результате применения все более совершенных высокочувствительных методов регистрации накоплено много экспериментальных доказательств многомерной природы детонационных волн. Продолжается изучение связи между элементарными теоретическими приемами, используемыми при анализе реальных детонационных волн и постоянно совершенствуемыми, и одномерными моделями. Использование при анализе структуры детонационных волн параметров, которые легко могут быть вычислены на основе одномерных моделей (например, скорость детонации ЧЖ), подчеркивает важное значение правильной оценки ранних теорий и осмотрительного подхода к опубликованным данным.

Первое убедительное доказательство нестационарной и многомерной природы детонации было получено в опытах по регистрации взаимодействия фронтов с закопченными или покрытыми другими подходящими материалами стенками детонационной трубы. Так, например, спиновая детонация была обнаружена во влажных смесях окиси углерода с кислородом по спиральным следам, которые оставляли волновые фронты на посеребренной поверхности цилиндрических стеклянных труб. Дальнейшее совершенствование техники эксперимента привело к почти повсеместному применению тонких слоев сажи, которые наносились либо на стенки детонационной трубы, либо на тонкие пластинки. располагаемые вдоль траектории волны в исследованиях по сферически расходящимся детонационным фронтам. На рис. 1.2 схематически изображена типичная картина следов, получаемых на закопченной поверхности трубы при детонации стехиометрической ацетилено-кислородной смеси. Систематические исследования зависимости размеров ячеек, образуемых следами, от типа топлива, состава смеси и ее начального давления, а также от количества инертной добавки дали обширную информацию, копозволила классифицировать детонационные торая фронты. Было высказано предположение, что наблюдаемые картины следовых отпечатков объясняются тем, что ударный фронт подвергается действию регулярных возмущений, в результате чего возникают тройные ударно-волновые конфигурации. Аналогичные конфигурации существуют при отражении плоских ударных скачков в нереагирующем газе от стенки при малых углах ата-



Рис. 1.2. Схематическое изображение следового отпечатка, оставленного на закопченной пластинке детонационной волной в стехиометрической ацетилено-кислородной смеси при давлении 110 мм рт. ст.

Рис. 1.3. Маховское отражение ударной волны, набегающей на клин с углом раствора а.



ки. Типичный пример тройной конфигурации схематически изображен на рис. 1.3. Здесь три ударных фронта включают волну Maxa OM, падающую волну IO и отраженный ударный фронт OR, который часто называют также поперечной волной. Вследствие преломления скорость волны OM выше, чем скорость падающей волны. В результате давление за волной OM оказывается равным давлению в газе, испытавшему двукратное сжатие в волнах IO и OR. Смесь, сжатая волной Maxa, отделена от смеси, через которую прошли падающая и отраженная волны, поверхностью контактного разрыва OS.

Отпечатки на саже оставляют волны Маха, которые входят в две группы трехволновых конфигураций, движущихся навстречу друг другу. Тройные точки одной группы сталкиваются с соседними точками из другой группы и отражаются; тройные точки, ближайшие к стенке, отражаются от нее. Следовая методика дает наилучшие результаты при изучении сред, в которых структура детонационной волны отличается регулярностью. Однако в случае смесей, близких к пределам детонации, а также для большей части углеводородных топлив картина следовых отпечатков оказывается существенно нерегулярной, поэтому подавляющее большинство экспериментальных исследований было выполнено со смесями, близкими по составу к стехиометрическим и обычно очень сильно разбавленными аргоном, при начальных давлениях меньше чем 1 бар. В этих условиях при измерениях достигалась хорошая воспроизводимость и четкость картины следовых отпечатков.

Чтобы подтвердить вывод о неодномерности детонационных фронтов, применялись различные методы высокоскоростной фотографии. Так, например, в опытах по дифракции детонацион-

ных волн на участках скачкообразного изменения площади сечения трубы поперечного был применен метод фотографии с открытым затвором, который позволил получить фотографические изображения, эквивалентные следовым OTпечаткам на закопченных подложках [32]. В этом методе качество фотографий обеспечивается интенсивностью свечения тройных точек и хорошим пространственным разрешением, зависящим от скорости ударного фронта. Для анализа структур тройных конфигураций можно также применять методы теневой фотографии, которые позволяют «останодвижение с помошью вить» импульсной подсветки заднего фона. На рис. 1.4 изображена серия рисунков со шлирен-фотографий детонационной волны в стехиометрической кислородно-водородной смеси, набегающей на клин с углом при вершине 30°. Ясно видны изменения в структуре течения за падающим фронтом и возникаюшей волной Маха. Интерферометрические методы, основанные, как и шлирен-методы, на изменениях градиентов коэффициента преломления в ударных скачках, применяются гораздо реже, повидимому, из-за большей сложности. С помощью этих



Рис. 1.4. Дифракция детонационной волны в смеси  $2H_2+O_2+Ar$ , набегающей на клин с углом раствора  $\alpha = 30^{\circ}$  [33]. Интервал между последовательными картинками 5 мкс.

методов также удается зафиксировать существование одного или нескольких поперечных фронтов.

Задержку между возникновением детонации и моментом ее фиксирования в металлических трубопроводах можно уменьшить, воспользовавшись методом регистрации прохождения волн напряжения по стенкам трубы, так как скорость этих волн



Рис. 1.5. Схематическое изображение теневой фоторазвертки, демонстрирующей затухание и восстановление детопационной волны в стехиометрической ацетилено-кислородной смеси на участке резкого расширения поперечного сечения [35]. О — место изменения площади поперечного сечения трубы.

приблизительно в 2—3 раза выше, чем скорость детонационной волны. Другой метод, который может быть рекомендован для трубопроводов, имеющих участки с изгибами и колена, для которых описанные выше приемы не пригодны, основан на применении электрического провода, натянутого вдоль оси трубы и находящегося под умеренным напряжением (около 10 В) относительно стенок трубы [34]. После возникновения детонации на сопротивлении, соединенном последовательно с проводом, происходит рост напряжения в 5—10 раз вследствие повышенной ионизации газа за детонационной волной.

Метод теневой фоторазвертки особенно удобен для непрерывной регистрации скорости ударного фронта. На рис. 1.5 приведен эскиз теневой фоторазвертки распространения детонации вдоль оси трубы в стехиометрической кислородно-ацетиленовой смеси на участке вблизи резкого изменения поперечного сечения трубы (точка O). После участка AB, на котором волна имеет постоянную скорость, следуют участки, на которых скорость волны замедляется (BC) и вновь убыстряется (CD). После точки Dфронт имеет прежнюю постоянную скорость. Особенно сложная и тонкая система теневой фоторазвертки, позволяющая разрешить структуру детонационной волны с одним поперечным фронтом, т. е. спиновой детонации, подробно описана в гл. 3.

Хотя уровни ионизации в зоне реакции детонационной волны [36] (типичиая плотность электронов 10<sup>18</sup> м<sup>-3</sup>) по порядку величины равны или лишь немного превышают максимальный уровень ионизации в обычных углеводородных пламенах и гораздо ниже соответствующего уровня для плазменного шнура инициирующих искровых разрядов [37] (10<sup>22</sup> м<sup>-3</sup>), они вполне достаточны, чтобы вызвать отражение микроволнового излуче-



Рис. 1.6. Осциллограммы, полученные методом микроволновой интерферометрии в случаях ускоряющегося пламени в угольной пыли (а) и затухающей взрывной волны (б) [38]. Инициирование осуществлялось детонацией ацетилено-кислородной смеси.



Рис. 1.7. Скорость фронта ионизации в угольной газовзвеси с частицами диаметром 25 мкм [38].

ния. Это открывает возможности для применения микроволновой интерферометрии, которая оказывается особенно полезной, так как позволяет свести к минимуму воздействие регистрирующего прибора на измеряемые параметры. Кроме того, этот метод можно использовать для непрерывной регистрации изменений скорости детонации в газовзвесях, когда оптические методы и методы регистрации на закопченных пластинках нельзя применить из-за наличия частиц. На рис. 1.6 приведены типичные интерферограммы, демонстрирующие удачную и неудачную попытки возбуждения детонации в угольной пыли, взвешенной в смеси кислорода с азотом в трубе, при инициировании ее детонационной волной Чепмена — Жуге в стехиометрической ацетилено-кислородной смеси [38]. Начальные участки интерферограмм отвечают затуханию детонации в ацетилено-кислородной смеси и возникновению взрывной волны в воздухе и в газовзвеси. Хотя на участках ВС частоты одинаковы, амплитуды сигнала гораздо выше в угольной газовзвеси. Это, по-видимому, объясняется тем, что из угля выделяются легко ионизирующиеся вещества, такие, как хлористый натрий. Частоты при наличии и в отсутствие угольной пыли начинают ощутимо различаться в точке D, когда происходит воспламенение частиц в потоке за фронтом взрывной волны. Запись заканчивается, когда ударный фронт достигает микроволновой антенны. Типичные зависимости скорости фронта от пройденного расстояния, определенные по интерферограммам для двух смесей с  $\lambda$ , равным 0,76 (кривая 1) и 1,2 (кривая 2), приведены на рис. 1.7. Колебания скорости на расстояниях больше 1,5 м, наблюдаемые в процессе перехода к стационарному детонационному фронту, проявляются в изменениях давления. Это подчеркивает опасность местных давлений, которые могут существенно превышать давления, ожидаемые для стадии инициирования [39-40].

#### 1.5. Методологические аспекты изложения предмета

На рис. 1.8 приведена блок-схема, иллюстрирующая возможную последовательность этапов проектирования предприятия при наличии риска возникновения детонации. Эта блок-схема в равной мере применима и к системам, в которых может образовываться детонационноспособная смесь, и к системам, которые потенциально уязвимы из-за возможности детонации в неограниченном облаке газа. Хотя в настоящее время, казалось бы, не составляет проблемы дать исчерпывающее определение среды, способной детонировать, имеющийся опыт со всей очевидностью показывает, что это не так. Рассмотрим случай, когда предприятие построено на территории порта вблизи погрузочного причала или рядом с шоссейной либо железной дорогой. Допустим, что срок службы такого предприятия составляет несколько десятков лет. Вполне вероятно, что в течение этого времени транспортируемые горючие материалы могут заметно измениться: например, вместо углеводородов, изготовляемых из нефти, которые составляют основные грузы сегодняшнего дня, в будущем будут транспортироваться главным образом водород и синтетические топлива.

#### Введение



Рис. 1.8. Блок-схема проектирования предприятий с учетом возможности детонации.

Следовательно, может потребоваться неоднократная переоценка последствий утечки и возможности детонации в образующемся при утечке облаке газа. Кроме того, может потребоваться перевести предприятие, выпускающее определенный продукт, на выпуск продукта другого типа. Еще более значительные трудности возникают, по-видимому, в случае, когда в аварийных условиях (например, при отклонении температуры в реакторе от нормы) вместо основного продукта может вырабатываться другой продукт.

Даже если точно установлены само топливо и вероятные состав и давление смеси, остается другая проблема: нужно определить, действительно ли в данной смеси возможна самоподдерживающаяся детонация. Дело в том, что имеющиеся экспериментальные данные в исходном виде не позволяют получить исчерпывающий ответ на этот вопрос. Поэтому в данной книге принят следующий порядок изложения материала: сначала в гл. 2 описываются классические модели идеальной детонации,

а затем в гл. 3 демонстрируется их ограниченность и излагаются экспериментальные данные, доказывающие многомерную природу детонации. Такой подход представляется наиболее логичным: ведь для того чтобы ответить на вопрос о способности среды детонировать, необходимо, во-первых, с помощью одномерных моделей и их модификаций вычислить такие характеристики, как скорость детонации ЧЖ, и лишь затем на этой основе учесть эффекты, связанные с многомерной природой детонационной волны. Хотя имеется обширная литература по одномерной детонации, мы старались свести к минимуму количество цитируемых источников, стремясь изложить лишь те аспекты проблемы, которые в настоящее время используются при описании детонационноспособных сред. В этой связи важно назвать причины, по которым стройная классическая теория не может быть рекомендована в качестве универсального средства для оценки взрывоопасности предприятий. В гл. 3 приводятся некоторые экспериментальные данные, доказывающие многомерную природу детонации; особый акцент делается на возможность возникновения давлений, существенно превышающих те, которые можно ожидать, исходя из одномерных теорий [39, 40]. Чаще всего многомерность детонационных волн наиболее четко проявляется при их взаимодействии с ограничивающей оболочкой на участках изменения сечения. Гл. 3 посвящена главным образом обсуждению другой важной проблемы — влиянию состава и начального давления смеси на структуру фронта детонации в отсутствие каких-либо изменений формы трубы.

Широко распространено мнение, что в настоящее время точно установлены все саморазлагающиеся топлива и смеси топлив с окислителями, способные к детонации, а также условия (начальное давление и характер оболочки, ограничивающей объем), которые необходимы для возникновения детонации в таких веществах. Это мнение действует успокаивающе, но оно, к сожалению, ошибочно. Нередко взрывоопасность того или иного вещества обнаруживалась лишь после аварии или несчастного случая. Поэтому мы старались, чтобы перечень детонационноспособных сред в гл. 4 был возможно более полным. Тем не менее не следует забывать, что многие другие вещества также способны поддерживать детонационные волны, особенно при повышенных температуре и давлении. К сожалению, решения уравнений Чепмена — Жуге, предсказывающие область существования фронтов со скоростями, типичными для детонации, получены даже для тех смесей, которые, как известно из опыта, заведомо лежат вне пределов детонации. Кроме того, опубликовано слишком мало работ, в которых в рамках одномерных моделей учитываются потери из зоны реакции, чтобы на их основе можно было установить надежность теоретических оценок пределов

#### Введение

детонации для различных веществ. В принципе наиболее надежный показатель для оценки детонационной способности среды дает ответ на вопрос о том, может ли данная среда обеспечить незатухающее распространение по крайней мере одной поперечной волны за ударным скачком, скорость которого близка к скорости детонации ЧЖ. Однако теоретический анализ, включающий газодинамику ударных фронтов и кинетику химических превращений, происходящих в зонах реакции, представляет очень серьезную проблему. Поэтому имеется мало надежд на разработку общей модели, которая позволила бы в полном объеме реализовать указанный подход. Как следствие, в связи с возможными аварийными ситуациями на предприятиях нередко требуется проводить проверку на склонность к детонации тех веществ, для которых отсутствует экспериментальная информация. Конечно, такую проверку следует выполнять при максимально возможных значениях температуры и давления.

Для смесей топлив с окислителями детонационные пределы часто оцениваются по пределам воспламенения. Так как детонационные пределы обычно уже, чем пределы воспламенения (единственное исключение, возможно, составляет чистый ацетилен [41]), то этот подход может быть использован в качестве основы для проектирования с большим запасом. При рассмотрении детонации, возбуждаемой ускоряющимися пламенами [42], необходимо обратить внимание на следующее двойное условие: чтобы возникла детонация, нужно иметь подходящее вещество и некоторый источник воспламенения, от которого начнется процесс, заканчивающийся образованием детонационной волны (непрямое инициирование детонации). Энергия, выделяемая таким источником, может быть во много раз меньше энергии, которая необходима для прямого инициирования детонации, когда детонационная волна возбуждается непосредственно инициирующим импульсом. Следовательно, вероятность непрямого инициирования детонации в замкнутом объеме гораздо выше, чем вероятность прямого инициирования. В гл. 5 оба варианта инициирования детонации подробно описываются и сопоставляются. Там же, в частности, приводится обзор данных по энергиям, необходимым для инициирования детонации в обоих вариантах как в случае замкнутого объема, так и в неограниченной среде. Эти позволяют оценить надежность взрывобезопасного данные оформления технологических линий, основанного на исключении источников, мощность которых превышает минимально допустимый уровень.

При детонации в замкнутом объеме существует минимальная длина трубопровода (обычно называемая длиной преддетонационного участка), которая необходима для ускорения пламени до такого уровня, чтобы перед пламенем смог сформироваться ударный скачок и затем произошел переход в детонацию. Существует очевидная возможность повысить взрывобезопасность химических предприятий, обеспечив выполнение условия — длина трубопроводов не должна превышать длину преддетонационного участка. Новая теория длины преддетонационного участка изложена в гл. 5. Она дает удовлетворительный прогноз лишь для сравнительно немногих смесей, которые исследовались экспериментально. Однако эта теория обладает одним очень ценным свойством, которое выявилось при оценке влияния состава смеси на длину преддетонационного участка: асимптотика неограниченного возрастания длины преддетонационного участка отвечает бедному и богатому концентрационным пределам детонации. Учитывая большое практическое значение длины преддетонационного участка, в гл. 5 приводятся подробные сведения относительно зависимости этого параметра от начального давления, температуры смеси, ее состава и диаметра трубы. Там же приводится обзор данных по аномально высоким давлениям, генерируемым при распространении детонации в среде, предварительно сжатой волнами сжатия, которые возбуждаются искусственно с помощью соответствующего инициирующего устройства либо возникают естественным путем вследствие структурных особенностей фронта.

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что возникновение детонации возможно в любой смеси, лежащей между концентрационными пределами детонации, и что невозможно полностью исключить все источники инициирования или обеспечить, чтобы все трубопроводы имели длину, заметно меньшую длины преддетонационного участка. Следовательно, необходимо рассмотреть вероятные амплитуды и длительности возникающих пиков давления. В предшествующие годы в экспериментах обычно определялись кривые давление — время как в отсутствие ограничивающих стенок, так и при наличии стенок простой формы. В гл. 6 рассматриваются новейшие экспериментальные исследования, посвященные взаимодействию детонационных волн с ограничивающими поверхностями сложной формы, такими, как изгибы, стыки и сужения труб, которые неизменно используются на химических предприятиях. Результаты этих исследований ясно свидетельствуют о значительных местных изменениях амплитуды и длительности пиков давления, которые обусловлены взаимодействием между системой волн, возникающих на стенках расширяющихся участков труб (и вызывающих гашение реакции), и системой волн на стенках, сжимающих поток (и вызывающих уменьшение по сравнению с нормальными расстояний между ударными фронтами и зонами реакции). В процессе восстановления реакции стохастически возникают аномально высокие давления. Следовательно, хотя и представ-

#### Введение

ляется возможным заранее оговорить максимально допустимуювеличину и длительность давления, невозможно сделать точный прогноз места возникновения аномальных давлений. Несмотря на то что в настоящее время созданы пакеты вычислительных программ, предназначенные для описания реакции зданий на определенные виды динамических нагрузок (см., например, работы Берсейфа [43, 44]), они не приспособлены для описания воздействия детонации. По-видимому, сохранит свое значение обычная практика оценки взрывоопасности предприятий, основанная на использовании относительной амплитуды максимального давления, которое может быть достигнуто при детонации, и статического давления в конструкции. Другой, более прогрессивный путь открывают описанные в гл. 6 результаты исследований, которые позволяют определять места, где сосредоточиваются аномально высокие давления, возникающие в сложных элементах конструкций. Это, в частности, может оказать существенную помощь экспертам, занимающимся анализом аварийных ситуаций.

В гл. 7 обсуждаются экспериментальные данные по деформациям и разрушениям, производимым детонацией в замкнутых объемах. Приводятся результаты испытаний, выполненных в магистральных трубопроводах с измерением деформаций на боковых стенках или на торце трубы, где происходило нормальное отражение детонации. Вероятно, из-за стремления максимально увеличить давление и производимые им разрушения детонацию не слишком оправданно осуществляли в стехиометрических смесях топлив и окислителей. В результате были сведены к минимуму эффекты, связанные с воздействием аномально высоких местных давлений, возникающих в смесях, близких к детонационным пределам, из-за неплоской формы детонационного фронта. Другой недостаток этих работ состоял в том, что при анализе реакции зданий использовались идеализированные кривые изменения давления. Оказалось, что разрушения конструкций, в которых скорость волны напряжения гораздо больше скорости детонации, не превышают полученных расчетным путем с учетом реакции на статическую нагрузку. Однако имеются данные, согласно которым степень разрушения возрастает, если скорость волны напряжения в стенке становится сравнимой со скоростью детонации. Учитывая интересы экспертов, занимающихся анализом разрушений при взрывах на предприятиях, в конце гл. 7 обсуждаются сложные деформации, которые могут возникать при нормальном отражении детонации от стенки.

Если проектирование прямых участков трубопроводов, способных противостоять действию детонации, приводит к незначительному росту затрат, то совершенно иная ситуация складывается при проектировании изгибов, сочленений, корпусов реак-

торов и т. д. В результате чаще выбирают другой путь, стремясь не противостоять возможной детонации, а предупредить ее возникновение или по крайней мере свести к минимуму воздействие на конструкции. Соответствующие подходы рассмотрены в гл. 8. Поскольку методы ингибирования или гашения пламен, распространяющихся с нормальной скоростью горения, подробно изложены в учебниках по горению, в данной книге они обсуждаются лишь в общих чертах с акцентом на такие ингибиторы, какгалогенсодержащие углеводороды, которые оказывают эффективное действие и при гашении детонации. Было обнаружено, что определенные добавки в виде порошков при высокой их концентрации подавляют детонацию [45]. Однако механизмы этого явления остаются неизученными, и поэтому представляется преждевременным рекомендовать данный способ для широкого применения. Результаты экспериментальных исследований по гашению детонации в трубопроводах позволяют прийти к заключению, что наиболее оптимальный метод состоит в использовании участков с расширяющейся площадью сечения трубы в сочетании с ловушками пламени определенных типов. В частности, хороший эффект дают такие ловушки, как пористые набивки и водные форсунки [46-48]. Показано, что весьма эффективное подавление детонации в коротких сосудах дает быстрый впрыск хлорсодержащих углеводородов. Создание пелены из газа, обладающего высокой скоростью звука (например, из гелия), можно рекомендовать в качестве наиболее эффективного метода, позволяющего ослабить действие детонационной волны, возникающей в неограниченном облаке газа [49].

В литературе имеется обширная информация об экспериментальных и теоретических аспектах применения предохранительных мембранных клапанов, позволяющих сбрасывать давление, тенерируемое ускоряющимся пламенем, на ранних стадиях развития взрыва. Однако большая часть этой информации исходит из идеализированных представлений о симметричности течения в ходе всего процесса сброса давления. Указанная идеализация редко реализуется на практике. Поэтому в гл. 8 рассматриваются некоторые эффекты (например, развитие турбулентности из-за несимметричного течения), которые могут заметно уменьшить эффективность сброса давления при подавлении взрыва. Теоретический анализ сброса давления при детонации представлен в гл. 6. В свое время была высказана идея, что детонацией, по-видимому, можно управлять с помощью ряда методов (например, применяя электрические поля [50]). Такие методы под-робно обсуждаются в гл. 8. Сделан вывод, что в настоящее время, пока отсутствует ясное понимание принципа действия этих методов, нельзя дать надежных рекомендаций по их применению.

Введение

В последней главе подводится итог проблемам и трудностям прогнозирования амплитуды и места сосредоточения максимальных давлений, возникающих при детонации в средах, которые близки к детонационным пределам, особенно при взаимодействии с ограничивающими стенками переменной формы. Отчетливо прослеживается тенденция явного предпочтения исследований, направленных на предупреждение детонации, по сравнению с попытками конструировать сложные сооружения, способные локализовать действие детонации.

В заключение следует подчеркнуть, что прогресс в понимании развития детонации и ее взаимодействия со стенками ограничивающих труб, аппаратов и близлежащих конструкций достигнут в результате исследований, выполненных на стыке самых различных научных дисциплин. Поэтому нелегко дать сбалансированное изложение обширного материала, включая обсуждение исходных данных и предпосылок. Детальный анализ всех аспектов проблемы выходит за рамки данной книги. Конечно, имелась возможность дать в приложениях анализ наиболее существенных свойств явления, например анализ взаимодействия ударных и взрывных волн в нереагирующих средах с ограничивающими стенками переменной формы. Однако мы не воспользовались этой возможностью и выбрали другой подход, а заинтересованному читателю рекомендуем обратиться к цитируемой литературе.

# 2 Одномерные модели

#### 2.1. Вводные замечания

В отличие от других аспектов детонации накоплена обширная информация по одномерным моделям. Основной вклад внесен исследованиями по детонации жидких и твердых ВВ. И хотя многие результаты в равной мере могут быть отнесены к детонации в газовых средах, чаще всего, в силу их специальной направленности, они не могут быть безоговорочно включены в книгу, в которой основное внимание уделено существенной роли структуры реальных фронтов при распространении и взаимодействии детонации со стенками сосудов. Однако, в связи с широким применением теории ЧЖ для оценки средних характеристик детонационных фронтов, следует проанализировать основные положения одномерных теорий детонации. При этом приходится опустить ряд результатов, интересных для практики. При написании главы мы руководствовались соображениями краткости изложения, располагая материал согласно схеме, опробованной в классических монографиях по детонации [5-7].

В разд. 2.2 рассмотрены свойства плоского ударного фронта, который широко используется в одномерных моделях детонационной волны. Дается краткий вывод соотношений, связывающих изменения давления, температуры и плотности на фронте ударной волны с числом Маха этой волны, на основе законов сохранения массы, количества движения и энергии. В разд. 2.3 анализ расширен на случай с подводом энергии за фронтом волны. Из него естественным образом вытекает состояние Чепмена — Жуге [20, 21], которое рассмотрено в разд. 2.4. В разд. 2.5 приведены результаты расчетов скорости детонационной волны, а также ее зависимости от таких параметров, как состав смеси и т. д. Расчеты выполнены с помощью универсальной программы, основанной на теории ЧЖ [29-31]. Результаты расчетов сопоставлены с типичными экспериментальными данными, продемонстрировано хорошее согласие усредненных скоростей. Однако, поскольку основное допущение теории ЧЖ о том, что поле течения за ударным фронтом детонационной волны определяется химическим равновесием, а не химической кинетикой, не надежно, в разд. 2.6 рассмотрена более реалистическая модель Зельдовича [22], фон Неймана [23] и Дёринга [24].

#### Одномерные модели

В этой модели учтена задержка между прохождением ударного фронта и возникновением экзотермических химических реакций. Логарифм времени задержки обратно пропорционален температуре газа за ударным фронтом. В разд. 2.7 обсуждаются результаты применения модели ЗНД для расчета давлений, плотностей и характеристик зон реакции в смесях, близких к стехиометрическим. Профили давления на участках спада за детонационными волнами как в замкнутом, так и в неограниченном объеме, а также их изменение в зависимости от расстояния, пройденного волной от точки возникновения детонационного фронта, рассчитываются с помощью теории волны разрежения Тейлора [51], которая рассмотрена в разд. 2.8. В последнем разделе суммированы оценки отклонений от экспериментальных данных результатов теоретических расчетов характеристик детонационных волн (за исключением скорости детонации), распространяющихся в прямых каналах с гладкими стенками.

#### 2.2. Основные свойства одномерных ударных воли

Общим для всех одномерных моделей является представление детонационной волны в виде комплекса, состоящего из ударного фронта и примыкающей к нему зоны реакции. При этом обычно предполагается, что скорость ударного фронта сохраняется неизменной в смеси данного химического состава при постоянных начальных температуре и давлении для детонации как в замкнутом, так и в неограниченном объемах. Действительно, существует немало экспериментальных данных, полученных при детонации в замкнутом объеме, которые подтверждают это предположение. Поэтому, прежде чем приступить к анализу ситуации, возникающей при подводе химической энергии к потоку за ударфронтом, рассмотрим законы, определяющие свойства ным фронта стационарной ударной волны в нереагирующей среде. Пренебрежение детальной кинетикой химических реакций, определяющих выделение энергии, позволяет выявить газодинамическую сущность явления.

Рассмотрим плоский фронт ударной волны, распространяющейся с постоянной скоростью  $W_s$  по неподвижному инертному газу. Схема процесса изображена на рис. 2.1, *а.* Допустим, что свойства газа скачком изменяются на фронте, оставаясь постоянными в областях перед волной и за ней, которые определяются двумя контрольными поверхностями (1) и (2), параллельными фронту. Давление, плотность и скорость газа обозначим соответственно *p*,  $\rho$  и *u.* Чтобы упростить анализ, перейдем из лабораторной системы координат в систему координат, начальная точка которой закреплена на ударном фронте. Соответствующая картина течения показана на рис. 2.1, *б.* Здесь газ втекает во



Рис. 2.1. Плоский ударный фронт в нереагирующей среде. a — лабораторная система координат; б — система координат, связанная с ударным фронтом.

фронт неподвижной ударной волны со скоростью  $W_s$  и оттекает от фронта со скоростью  $u_2 = W_s - u'_2$ , где  $u'_2$  - скорость газа относительно покоящегося наблюдателя. Хотя процессы, происходящие в окрестности фронта ударной волны, необратимы, поток газа, протекающий через контрольные поверхности, строго подчиняется трем уравнениям сохранения механики сплошных сред. В интегральной форме эти уравнения можно представить следующим образом:

 $\rho_1 W_s = \rho_2 u_2$  (сохранение массы), (2.1)  $\rho_1 + \rho_1 W_s^2 = p_2 + \rho_2 u_2^2$  (сохранение количества движения), (2.2)  $h_1 + W_s^2/2 = h_2 + u_2^2/2$  (сохранение энергии), (2.3)

где h=e+pv — удельная энтальпия, e — внутренняя энергия и  $v=1/\rho$  — удельный объем. Кроме того, при типичных для детонации амплитудах ударных волн выполняется уравнение состояния идеального газа:

$$p = \rho RT$$
,

(2.4)

где R — газовая постоянная. Уравнения (2.1) — (2.4) содержат пять неизвестных величин:  $W_s$ ,  $u_2$ ,  $\rho_2$ ,  $p_2$  и  $T_2$ . Поэтому все характеристики течения за ударным фронтом в области 2 можно выразить через скорость фронта и начальные параметры состояния газа.

Из уравнений (2.1) и (2.2) можно получить выражение для плотности потока массы, проходящего через ударный фронт:  $(W_s \rho_1)^2 = (u_2 \rho_2)^2 = (p_2 - p_1)/(v_1 - v_2).$  (2.5)

Уравнение (2.5) означает, что плотность потока массы, втекающего в ударный фронт, равна корню квадратному из взятого с обратным знаком тангенса угла наклона прямой линии в плоскости p-v, которая соединяет начальное (1) и конечное (2) со-


Рис. 2.2. Соотношения Ренкина — Гюгонио и прямая Рэлея в координатах *p*-*v*.

стояния. Эта линия, названная линией Рэлея, приведена на рис. 2.2. Комбинируя уравнения (2.1) - (2.3), можно получить  $h_2 - h_1 = (1/2) (p_2 - p_1) (v_1 + v_2)$ 

или

$$e_2 - e_1 = (1/2) (p_2 + p_1) (v_1 - v_2).$$
(2.6)

Уравнение (2.6) называется соотношением Ренкина — Гюгонио, а иногда, к сожалению, более кратко — соотношением Гюгонио. Оно характеризует связь между начальным и конечным состояниями при заданном изменении энергии или энтальпии на ударном фронте. Другими словами, это аналог соотношений, характеризующих изэнтропические и адиабатические процессы: de == -pdv или pv = const. Соответствующие кривые, нанесенные на типичную диаграмму p-v, показаны на рис. 2.2.

Допустим, что отношение удельных теплоемкостей и молекулярный вес газа не изменяются на ударном фронте. Комбинируя уравнения (2.1)—(2.4), можно выразить изменения давления, плотности и температуры на ударном фронте в зависимости от числа Маха ударной волны  $M_s = W_s/a_1$ , где  $a_1$ — скорость звука в среде перед ударным фронтом:

$$p_2/p_1 = p_{21} = [2\gamma M_s^2 - (\gamma - 1)]/(\gamma + 1), \qquad (2.7)$$

$$\rho_2/\rho_1 = \rho_{21} = (\gamma + 1)M_s^2/[(\gamma - 1)M_s^2 + 2], \qquad (2.8)$$

$$T_{2}/T_{1} = T_{21} = \frac{[\gamma M^{2}_{s} - (\gamma - 1)/2][(\gamma - 1)M^{2}_{s}/2 + 1]}{[(\gamma + 1)M_{s}/2]^{2}}.$$
(2.9)

Как будет показано ниже, для детонационных волн в газовых смесях при начальных давлениях около 1 бар и начальных тем-

35

пературах около 300 К характерны числа Маха ударных фронтов в диапазоне  $4 \leq M_D \leq 8$ . В результате можно получить следующие приближенные выражения, точность которых вполне удовлетворительна для большинства конструкторских разработок:

$$p_{21} \approx \frac{2\gamma M^2 D}{\gamma + 1}, \quad \rho_{21} \approx \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}, \quad T_{21} \approx \frac{-2\gamma (\gamma - 1) M^2 D}{(\gamma + 1)^2}.$$
 (2.10)

Для газовой смеси с постоянной величиной  $\gamma = 1,4$ , которая хорошо аппроксимирует бедные воздушные смеси, при  $M_D \ge 4$  справедливы следующие приближенные выражения:

$$p_{21} \approx 1,2M^2_D, \quad \rho_{21} \approx 6, \quad T_{21} \approx 0,2M^2_D.$$
 (2.11)

Имеются аналитические решения, в которых учтены изменения молекулярного веса и отношения удельных теплоемкостей на ударном фронте. Они рассматриваются в разд. 2.4 и в гл. 6 при обсуждении ситуаций, связанных с выделением энергии за ударным фронтом.

### 2.3. Свойства однемерных ударных волн с подводом энергии

Простейшую возможную модель детонации представляет плоский ударный фронт с энергоподводом q, приходящимся на единицу массы газа за фронтом. Схема такой волны приведена на рис. 2.3 в системе координат, в которой ударный фронт неподвижен. Следует подчеркнуть, что эта модель не претендует, повидимому, на сколько-нибудь оправданное физическое описание детонации, а лишь позволяет выявить газодинамические аспекты процесса. В этой модели из уравнений сохранения применимых к ударному фронту без химических реакций, требуется модифицировать лишь уравнение энергии (2.3), которое принимает следующий вид:

$$h_2 - h_1 - q = (1/2) (p_2 - p_1) (v_1 + v_2).$$
 (2.12)

Для идеального газа с постоянной у уравнение (2.12) можно переписать в следующем виде:

$$[\gamma/(\gamma-1)](p_2v_2-p_1v_1)-q=(1/2)(p_2-p_1)(v_1+v_2).$$
(2.13)

Если конечные состояния, задаваемые уравнением РГ, модифицированным применительно к случаю подвода энергии [уравнение (2.12)], изобразить графически на плоскости p-v, используя q в качестве варьируемого параметра, то получится семейство гипербол. Две кривые этого семейства, соответствующие ударному фронту без химической реакции, т. е. значению q=0, и конечному значению q, изображены на рис. 2.4. Чтобы выявить все возможные решения уравнения (2.12), полезно рассмотреть конечную или равновесную кривую РГ, которая состоит из пяти участков. Эти участки можно получить, если провести из точки O, представляющей начальное состояние в координатах p-v, две касательные к этой кривой и две прямые p=const и v==const. Полученные отрезки равновесной кривой РГ (SJ, JB, BC, CD и DE) обозначены на рис. 2.4 римскими цифрами от I до V.



Рис. 2.3. Плоский ударный фронт с экзотермической реакцией и стационарным течением в системе координат, связанной с ударным фронтом.

Для простоты рассмотрим сперва участок III. Здесь  $p_2 > p_1$ и  $v_2 > v_1$ . Возвращаясь к уравнению (2.5), которое позволяет выразить скорость ударного фронта через величины p и v:

$$\rho_1 W_s = [(p_2 - p_1)/(v_1 - v_2)]^{\frac{1}{2}} = tg \alpha, \qquad (2.14)$$

получим, что в данном случае Ws — мнимая величина, и, следовательно, область III не соответствует какой-либо реальной газодинамической ситуации. Области І и ІІ отвечают детонационной ветви кривой РГ. На ветви SJBC выполняются неравенства  $p_2 > p_1$  и  $v_2 < v_1$ , так что конечные состояния на обоих участках I и II отвечают ударной волне сжатия. Свойства этой ветвилегко понять, если из точки О провести секущую, которая пересекает кривую конечных состояний РГ в точках S и W. В общем случае при заданной скорости волны W<sub>s</sub>, определяемой углом наклона секущей α, имеются два решения, отвечающие конечным состояниям S и W. Решению, отвечающему точке S, соответствует более высокое давление, и поэтому оно описывает так называемую пересжатую детонацию, тогда как решение, отвечающее точке W, описывает недосжатую детонацию. Возможность существования двух скоростей детонации противоречит экспериментальным наблюдениям, которые свидетельствуют, что для заданной газовой среды скорость детонации единственна. Таким образом, необходимо более глубоко изучить физический смысл областей I и II.

В области I сумма скорости звука и скорости газа больше, чем скорость волны (a+u>D), так что скорость течения относительно ведущего ударного фронта дозвуковая. Это означает, что любая волна разрежения, возникшая в потоке за ударным фронтом, будет, очевидно, догонять и ослаблять его. В результате уменьшения скорости ударного фронта конечное состояние сдвигается к точке *J*. Напротив, в области II сумма скорости звука и скорости газа меньше, чем скорость фронта (a+u<D),



Рис. 2.4. Влияние подвода энергии q на кривые Ренкина — Гюгонио.

так что скорость течения оказывается сверхзвуковой относительно ударного фронта. Это означает, что химическая энергия, которая, как предполагается, выделяется в стационарной зоне, фактически сносится в область нестационарного течения и, следовательно, не в состоянии поддерживать ударный фронт. В результате скорость фронта уменьшается и конечное состояние приближается к точке Ј. Следовательно, точка Ј представляет единственное устойчивое конечное состояние, когда выделение химической энергии в ударно-сжатом газе обеспечивает под-питку ударного фронта. Тангенс угла наклона касательной, проведенной из точки начального состояния О к точке J, определяет минимальную скорость фронта, удовлетворяющую законам сохранения. Именно в этой форме Чепмен [20] впервые предложил свою гипотезу, из которой вместе с результатами исследования Жуге [21] по единственности решения было выведено известное условие Чепмена — Жуге (т. е. равенство  $a+u_2=D$ ). Это условие означает, что для самоподдержания детонации требуется существование плоскости, которая параллельна ударному фронту и располагается позади него; в этой плоскости существует химическое равновесие и течение относительно фронта оказывается звуковым. Эта граница получила название плоскости Чепмена — Жуге.

В областях IV и V равновесной кривой РГ конечные состояния лежат ниже начальной точки, т. е. выполняются неравенства  $p_2 < p_1$  и  $v_2 > v_1$ . Эти состояния описывают волну дефлаграции, в которой вслед за фронтом горения бежит волна разрежения. Можно показать, что условие касания линии, проведенной из точки O к нижней ветви кривой  $P\Gamma$ , в точке D аналогично условию, полученному выше для касательной OJ к верхней ветви кривой: в точке D скорость течения продуктов сгорания относительно фронта должна быть звуковой. Оба типа стационарного течения называются течениями Чепмена — Жуге, а точки касания J и D получили соответственно названия верхняя точка Чепмена — Жуге и нижняя точка Чепмена — Жуге. Однако для нас основной интерес представляет детонационная ветвь кривой  $P\Gamma$ , свойства которой будут рассмотрены более подробно.

# 2.4. Свойства состояния Чепмена — Жуге

Итак, было показано, что для установившегося комплекса, состоящего из ударного фронта и зоны реакции в стационарном одномерном потоке, условие ЧЖ выполняется только для одного конечного состояния  $p_2$ ,  $v_2$  из всей совокупности возможных состояний, определяемых уравнением РГ. Исследуем теперь свойства состояния ЧЖ более подробно. Исключая из уравнений (2.13) и (2.5) скачок давления на ударном фронте  $p_{21}$ , получим

$$v_{21} = \rho_{12} = \frac{1 + \gamma M^2 \pm [(M^2 - 1)^2 - 2(\gamma^2 - 1)M^2 q/a_1^2]^{1/2}}{(\gamma + 1)M^2}.$$
 (2.15)

Уравнение (2.15), как можно было ожидать, определяет два конечных состояния. Чтобы получить условие ЧЖ, подкоренное выражение нужно положить равным нулю. В результате получим

$$(\gamma - 1)q_{\max}/a_1^2 = (M^2 - 1)^2/[2(\gamma + 1)M^2].$$
 (2.16)

Это уравнение определяет максимальную энергию, которую можно подвести к течению, возникающему за ударным фронтом с заданным числом Маха. Одновременно оно определяет величину подводимой энергии, необходимую для запирания одномерного стационарного течения. Следовательно,  $q_{\rm max}$  можно приравнять  $q_{\rm ЧЖ}$  и получить

$$q_{\rm YK} = [a_{1}^{2}/(\gamma - 1)] \{ (M_{\rm YK}^{2} - 1)^{2}/[2(\gamma + 1)M_{\rm YK}^{2}] \}.$$
(2.17)

Этот результат показан графически на рис. 2.5, где по осям координат отложены скорость течения относительно ударного фронта u и подводимая энергия q. При каждом q, меньшем  $q_{\max}$ , существуют два значения u: одно отвечает сверхзвуковому течению, а второе — дозвуковому. Максимальное значение qсоответствует числу Маха течения, равному 1, что равносильно условию ЧЖ.

Рассмотрим теперь, как можно рассчитать свойства детонационной волны для данной детонационноспособной среды. Расчет сводится к решению системы уравнений, включающей:



Рис. 2.5. Одномерное течение с теплоподводом.

 три уравнения сохранения,
 уравнение, описывающее условие ЧЖ, 3) уравнение состояния продуктов реакции и 4) уравнение, описывающее термическое равновесие. Можно показать, что в точке ЧЖ наклон кривой РГ равен наклону изэнтропы:

$$(dp_2/dv_2)_{\rm PF} = (dp_2/dv_2)_{\rm S},$$
 (2.18)  
так что  
 $\gamma_2 p_2/v_2 = (p_2 - p_1)/(v_1 - v_2),$   
(2.19)

где S обозначает энтропию.

Таким образом, комбини-

руя уравнения (2.13) и (2.19), можно определить характеристики детонационного фронта, если известно эффективное энерговыделение q в плоскости ЧЖ. Используя доступные термохимические данные, можно найти равновесные концентрации продуктов реакции (и, следовательно, величины q и у<sub>2</sub>) и затем с высокой точностью оценить состояние в плоскости ЧЖ [29—31]. Соответствующие термохимические данные внесены в ряд компьютерных программ, предназначенных для решения уравнений (2.13) и (2.19) и используемых в настоящее время для расчета характеристик детонационного фронта. Хотя подробное описание этих программ здесь вряд ли уместно, полезно привести некоторые типичные примеры детонационных характеристик. Рис. 2.6 иллюстрирует влияние молекулярной природы топлива на зависимость расчетной скорости детонации ЧЖ от состава в смесях топлив с кислородом. Расчеты проведены в диапазоне, отвечающем эмпирическим концентрационным пределам распространения сферической детонации. Отметим, что для бедных смесей углеводородных топлив, молекулы которых характеризуются одинаковым отношением числа атомов водорода к числу атомов углерода, расчетные кривые имеют одинаковый наклон. На рис. 2.7 приведен аналогичный график, иллюстрирующий изменения при замене кислорода на воздух в смесях н-бутана с окислителем. Расчеты выполнены для составов в диапазоне, ограниченном концентрационными пределами, которые измерялись при детонации в замкнутом объеме. Более подробно эти вопросы обсуждаются в гл. 4, здесь же следует указать на отсутствие явной взаимосвязи между скоростями детонации ЧЖ на верхнем и нижнем пределах детонации. И наконец, на рис. 2.8 приведены результаты расчетов, иллюстрирующие влияние концентрации примеси (в данном случае



Рис. 2.6. Теоретические скорости детонации Чепмена — Жуге в смесях различных углеводородов с кислородом [31]. 1 — пропан, 2 — пропен, 3 — пропадиен и метилацетилен, 4 окись этилена.

Рис. 2.7. Теоретические зависимости скоростей детонации Чепмена — Жуге от состава для смесей *н*-бутана с кислородом (кривая 2) и воздухом (кривая 1) [31].

азота) на уменьшение скорости детонации ЧЖ в двух саморазлагающихся топливах — ацетилене и озоне. Равновесный состав продуктов детонации разбавленного озона включает значительное количество окислов азота. Именно этим, вероятнее всего, объясняется разница в темпе уменьшения скорости детонации ЧЖ при высоких степенях разбавления азотом.

Во многих случаях вполне можно ограничиться приближенной оценкой параметров течения в волне ЧЖ. Принимая во внимание, что типичные значения  $M_{\rm ЧЖ} \ge 4$ , можно получить следующие удобные и достаточно точные приближенные формулы:

$$p_{2} \approx 2q(\gamma_{2}-1)/v_{1}, \quad v_{2}/v_{1} = \rho_{1}/\rho_{2} = \gamma_{1}/(\gamma_{1}+1),$$

$$T_{2} \approx 2q\gamma_{2}/[(\gamma_{2}+1)a_{2}], \quad u_{2} = [2q(\gamma_{2}-1)/(\gamma_{2}+1)]^{\nu_{2}},$$

$$D \approx [2q(\gamma_{2}^{2}-1)]^{\nu_{2}}.$$
(2.20)  
Кроме того, имеем
$$D = [(\gamma_{2}+1)/\gamma_{2}]a_{2}, \quad u_{2} = a_{2}/\gamma_{2}.$$



Рис. 2.8. Влияние азота как разбавителя на теоретические скорости детонации Чепмена — Жуге в саморазлагающихся веществах [31].  $1 - C_2H_2 + N_2$ ,  $2 - O_3 + N_2$ .

Используя эти формулы, можно легко показать, что если  $p_v$ и  $T_v$  — давление и температура, достигаемые при взрыве в условиях постоянного объема, то выполняются следующие соотношения:

 $T_2/T_v \approx 2\gamma_2/(\gamma_2+1), \quad p_2/p_v \approx 2.$ 

#### 2.5. Сравнение расчетов по теории детонации Чепмена — Жуге с экспериментом

Было предпринято немало попыток проверить гипотезу ЧЖ экспериментально. В подавлябольшинстве ющем случаев сравнение проводилось по скоростям детонации, измеряемым замкнутом объеме. в Хотя скорость детонации параметр, который наиболее легко измеряется с высокой точностью, использование ее в

качестве меры расхождения теории и эксперимента связано с определенными недостатками. Так, например, согласно теории, скорость детонации пропорциональна тангенсу угла наклона касательной, проведенной из точки начального состояния к равновесной кривой РГ, и поэтому оказывается сравнительно малочувствительной к предполагаемым свойствам конечных состояний. Кроме того, в первых попытках проверить теорию детонации при вычислении скоростей использовались недостаточно точные термохимические данные. И наконец, чтобы учесть потери в стенки, экспериментальные исследования следует проводить в трубах различного диаметра. Это позволило бы экстраполировать полученные данные по скорости детонации на трубы неограниченного диаметра и сравнить результаты экстраполяции с теоретическими данными.

В ранней работе [52] проводилось исследование стехиометрической смеси ацетилена с кислородом, разбавленной различными инертными газами. Расхождение между измеренными и рассчитанными скоростями фронта, приведенными в табл. 2.1, не превышает 10% в широком диапазоне содержания добавок. По-

	P2.		Скорость детонации, м/с		
Смесь	атм	Т <sub>2</sub> , Қ	расчетная	измеренная	
$2H_2 + O_2$	18,05	3583	2806	2819	
$2H_2 + O_2 + 1,5He$	17,60	3412	3200	3010	
$2H_2 + O_2 + 3He$	17,11	3265	3432	3130	
$2H_2 + O_2 + 5He$	16,32	3097	3613	3160	
$2I_{12}^{4} + O_{2}^{4} + 2,82He + 1,18Ar$	16,68	3175	2620	2390	
$2H_2 + O_2 + 1,5He + 1,5Ar$	17,11	3265	2356	2330	
$2H_2 + O_2 + 1,5Ar$	17,60	3412	2117	1950	
$2H_2 + O_2 + 3Ar$	.17,11	3265	1907	1800	
$2H_2 + O_2 + 5Ar$	16,32	3097	1762	1700	

Таблица 2.1. Сравнение измеренных и расчетных скоростей детонации ЧЖ в разбавленных водородно-кислородных смесях [8]

вторные теоретические оценки с использованием более точных термохимических данных улучшили согласие, уменьшив расхождение до  $\pm 2\%$ . В табл. 2.2 приведены результаты более поздних измерений скорости детонации, выполненных в трубах диаметром 100 мм. Там же даны результаты расчетов, основанных на уточненных термохимических данных [53, 54]. Как и следовало ожидать, принимая во внимание потери в стенки, измеренные скорости ниже теоретических значений (максимальное отклонение составляет 3,8%).

Хотя для стехиометрических смесей согласие между теорией и экспериментом выглядит впечатляюще хорошим, в общем случае считается, что теория заметно завышает скорости детонации в смесях, близких к детонационным пределам. Типичной можно считать ситуацию, когда расчетная скорость почти на

T;	аблица	2.2.	Срав	нение	скоросте	ей детонации	ЧЖ,	измерен	ных	И	рассчитанных
с	исполь	зова	нием	более	точных	термохимиче	еских	данных	[54]		-

_	Скорость де	етонации, м/с	Среднеквад-	Отклонение от теории, .%	
Смесь	измеренная	расчетная	ратичная ошибка, %		
$4H_{2}+O_{2}$	3344	3425	0,7	-2,3	
$3H_2 + O_2$	3156	3197	0,2	—1,3	
$2H_2 + O_2$	2825	2853	0,5	—1,0	
$H_2 + O_2$	2320	2333	0,5	-0,6	
$H_2 + 2O_2$	1909	1941	0,3	—1,6	
$H_2 + 3O_2$	1691	1759	0,3	-3,8	
			1		

	Пиковое да	авление, атм	Усредненное за	Расчетное давление в точке ЧЖ, атм	
Смесь	измеренное	расчетное неразновес- ное	период 20— 80 мкс измерен- ное давление, атм		
	07.0		10.0	17.70	
$4H_2 + O_2$	27,3	32,69	18,0	17,78	
$3H_2 + O_2$	28,1	33,89	18,4	18,44	
$2H_2 + O_2$	27,1	34,16	18,6	18,59	
$H_2 + O_2$	26,1	32,43	18,3	17,63	
$H_2 + 2O_2$	25,0	29,10	16,7	15,79	
$H_2 + 3O_2$	24,9	26,06	15,1	14,14	

Таблица 2.3. Расчетные и измеренные давления в водородно-кислородных смесях [54]

30% превышает измеренное значение [55]. С учетом этих результатов, а также высказанных выше замечаний относительно использования скорости детонации в качестве меры расхождения теории и эксперимента, желательно провести сопоставление и по другим параметрам. В табл. 2.3 дано сопоставление расчетных и измеренных давлений [54]. При измерениях давления возникает проблема обеспечения адекватного времени отклика датчика давления. В результате обычно приходится применять усреднение по времени каким-либо способом. В первом и втором столбцах таблицы сравниваются измеренные и расчетные максимальные давления. Расчетные значения заметно превышают давления в плоскости ЧЖ, которые приводятся в последнем столбце, из-за неравновесности газа в области пика фон Неймана (второй столбец). Хотя усреднение экспериментальной кривой давления в интервале 20-80 мкс дает значения, находящиеся в близком согласии с расчетами на основе теории ЧЖ, существование неравновесного пика давления заставляет более осторожно относиться к возможности использования теории ЧЖ при проектировании предприятий.

# 2.6. Модель Зельдовича — фон Неймана — Дёринга

Неоспоримо, что простая модель, основанная на идеях Чепмена и Жуге, позволяет успешно прогнозировать средние скорости детонации. Даже несмотря на недостаточно высокую точность термохимических данных, которые имелись в 1930-е годы, первые же расчеты скоростей детонации дали приемлемые результаты. С появлением более точных термохимических данных расхождение между теорией и экспериментом уменьшилось менее чем до 2%. Принято считать, что заметные успехи простой гидродинамической модели послужили причиной задержки критического изучения структуры детонационного фронта. Так, например, даже когда уже было известно, что при детонации в трубах смесей, близких к концентрационным пределам, наблюдаются сложные трехмерные эффекты, такие, как спин, предполагалось, что простая одномерная теория справедлива для легко детонирующих сред. Эта точка зрения сохранялась до тех пор, пока Зельдович [22], фон Нейман [23] и Дёринг [24] не предложили независимо друг от друга модель, которая внесла в описание детонационного фронта реалистическую концепцию конечных скоростей химических реакций и открыла возможность количественного учета таких эффектов, как дефицит скорости детонации, вызванный потерями из области течения за ударным фронтом.

В простейшем варианте модели ЗНД предполагается, что течение одномерно и вязкие потери отсутствуют. Ударный фронт рассматривается как разрыв, однако в отличие от модели ЧЖ считается, что непосредственно за ударным фронтом химическая реакция отсутствует. Она начинается лишь спустя некоторый период, во время которого при высоких давлении и температуре с конечной скоростью идет накопление химически активных веществ. Химическая реакция рассматривается как простейший необратимый процесс, который монотонно развивается, стремясь к завершению на некотором расстоянии позади ударного фронта. Степень завершенности химической реакции определяется глубиной реакции є, которая принимает значение 0 непосредственно за фронтом и 1 в плоскости, где реакция полностью завершается.

Применяя уравнения сохранения (2.1), (2.2) и (2.12) между контрольной плоскостью 1 и плоскостью, характеризующейся некоторой глубиной реакции є и энерговыделением *q*є, получим соответствующие кривые РГ. Каждой плоскости, пересекающей зону реакции, отвечает своя кривая РГ, полная зона реакции описывается семейством кривых РГ. Пример такого семейства, рассчитанного для реакции в смеси 20% водорода с воздухом, приведен на рис. 2.9 [56], на котором хорошо видно, как изменяется давление по мере увеличения энерговыделения в зоне реакции, т. е. по мере увеличения є от 0 до 1. Однако, чтобы найти изменение давления во времени, требуется детальная информация о скоростях химических реакций.

Прежде чем приступить к анализу свойств зоны реакции, включенной в модель ЗНД, следует обратить внимание на то, что в этой модели более реалистические представления о превращении вещества по-прежнему сочетаются с существенно стационарной и одномерной моделью течения. Так как конечное состояние реакции остается таким же, как и в модели ЧЖ, ги-



Рис. 2.9. Семейство кривых Ренкина — Гюгонио, соответствующих последовательно увеличивающейся на 0,1 глубине реакции є для смеси 20% H<sub>2</sub>+воЗдух (точка О — начальное состояние) [56].

потеза ЧЖ сохраняет свою применимость, и, следовательно, скорость детонации ЧЖ остается не зависящей от кинетических законов, выбранных для описания скорости реакции.

Простейшая концепция зоны реакции, связанная с одномерным фронтом, исходит из аналогии с процессами, протекающими в нормальных пламенах при давлении, равном меньшем атмосферному или его. Модель предсказывает существование зоны индукции в газе непосредственно за ударным фронтом. В этой зоне происходит накопление химически активных веществ, которые образуются в результате быстрых бимолекулярных реакций, когда взаим действие одного радикала с молекулой приводит к образованию двух

радикалов (разветвленная цепная реакция). Химические процессы, протекающие в этой области, оказываются суммарно термонейтральными. На некотором расстоянии зоны позади индукции располагается зона рекомбинации, в которой в результате реакций, протекающих при тройных соударениях, выделяется химическая энергия. В этих реакциях нейтральные молекулы забирают теплоту ассоциации молекулярных продуктов. Реакции, протекающие при тройных соударениях, окончательно приводят смесь к химическому равновесию в плоскости ЧЖ. Наиболее полно кинетика химических реакций исследована и описана для водородно-кислородных систем, для которых существуют надежные данные по скоростям отдельных стадий. Основные стадии химического превращения:

$H_{2}$ или $O_{2}+M \longrightarrow 2H^{\cdot}$ или $2O^{\cdot}+M$ (зарождение цепи),	(2.21)
$H'+O_2 \longrightarrow OH'+O'$	(2.22)
О·+H <sub>2</sub> → ОН·+Н· (разветвление цепи),	(2.23)
$\mathrm{H}^{\cdot} + \mathrm{H}^{\cdot} + M \longrightarrow \mathrm{H}_{2} + M,$	(2.24)
$O' + O' + M \longrightarrow O_2 + M,$	(2.25)
$H + OH + M \longrightarrow H_2O + M$ (рекомбинация).	(2.26)

Простейшее предположение, объясняющее зону индукции и по-

зволяющее определить характерное время задержки т, состоит в том, что суммарная скорость химического превращения контролируется эндотермической медленной стадией зарождения цепи [уравнение (2.21)]. Однако чаще всего т связывают с температурой *T* и плотностью р ударно-сжатого газа с помощью закона Аррениуса:

 $[O_2]\tau = A\rho^{-n} \exp{(E_a/RT)},$ 

(2.27)

где [O<sub>2</sub>] — концентрация кислорода, R — газовая постоянная и Е<sub>а</sub> — температурный коэффициент, величина которого заметно ниже температурного коэффициента элементарной стадии, представленной уравнением (2.21). В конце периода индукции быстрые бимолекулярные реакции [уравнения (2.22) и (2.23)] находятся в равновесии, тогда как более медленные процессы рекомбинации [уравнения (2.24) — (2.26)] не достигли равновесия. Однако эту реагирующую смесь можно рассматривать как находящуюся в состоянии частичного равновесия, используя для описания изменения такого состояния вплоть до состояния полного равновесия единственный параметр — глубину рекомбинации. Чтобы избежать возможной путаницы, следует отметить, что некоторые авторы, рассматривая зону реакции или волну горения, подразумевают только зону рекомбинации, так как именно в этой области выделяется химическая энергия. Выделившаяся энергия может передаваться на ударный фронт волнами давления, так как газовый поток является дозвуковым относительно фронта.

# 2.7. Сравнение модели ЗНД с экспериментом

В период с 1950 по 1970 г. были затрачены значительные усилия, чтобы выяснить пределы применимости модели ЗНД. Так же, как и при аналогичных проверках модели ЧЖ, основное внимание было сосредоточено на проведении высокоточных измерений скорости детонационной волны. Вывод, обобщающий результаты этих работ, состоит в том, что наблюдаемые скорости детонационных фронтов в смесях, близких к стехиометрическим, в прямых гладких трубах отличаются от расчетных значений на величину, превышающую погрешность наиболее точных измерений. Фею [25] удалось показать, что дефицит скорости  $\Delta W_d$  обусловлен пограничным слоем на стенке позади фронта. На основе этих данных была выведена формула, которую обычно используют, когда требуется оценить скорость детонационного фронта в трубе неограниченного диаметра:

$$\Delta W_d/W_d = 2,1\delta/d,$$

(2.28)

где  $\delta$  — функция толщины пограничного слоя, а d — диаметр трубы. Дальнейшие исследования показали, что чаще всего вы-

численные по формуле (2.28) скорости детонации оказываются несколько ниже значений скорости детонации ЧЖ, однако наблюдались отдельные случаи более высоких значений [57]. В связи с этой аномалией возникает вопрос: действительно ливлияние пограничного слоя единственная причина, вызывающая отклонение от теории? Следует подчеркнуть, что обсуждаемые расхождения между теорией и экспериментом не превышают 1% и, следовательно, при проектировании сооружений их можно не учитывать.

Гораздо меньше работ посвящено сравнению экспериментальных профилей давления с расчетными, получаемыми на основе модели ЗНД. Здесь следует напомнить о требованиях, которые налагаются на рабочие характеристики датчиков давления (как при проверке модели ЧЖ). Так, например, для смесей углеводородных топлив с окислителем, близких к стехиометрическим, при атмосферном давлении продолжительность зон реакции составляет лишь несколько микросекунд. Хотя можно увеличить зону реакции, понизив начальное давление или разбавив смесь инертным газом, однако эти изменения сопровождаются возникновением колебаний давления большой амплитуды, которые затрудняют получение среднего профиля давления. В общем случае надо подбирать подходящее сочетание необходимого пространственного разрешения и уровня колебательных возмущений давления. Пример профиля статического давления, записанного боковым датчиком в стехиометрической водороднокислородной смеси при начальном давлении 100 мм рт. ст. [54], приведен на рис. 2.10. Там же приведен профиль давления, полученный расчетным путем на основе модели ЗНД. На экспериментальной кривой отсутствуют какие-либо признаки осцилляций давления, типичных для поперечных фронтов, что, возможно, объясняется демпфированием сигнала датчика. На рис. 3.10 приведен другой профиль давления, более типичный для смесей, близких к пределам детонации. При интерпретации этого профиля выделяется ряд последовательных пиков давления, создаваемых поперечными волнами. Расчетный профиль, приведенный на рис. 2.10, включает ударный скачок, за которым следует область постоянного давления, где протекают термонейтральные цепные разветвленные реакции (пик фон Неймана). Последующий быстрый спад давления обусловлен реакциями рекомбинации, которые прекращаются только в плоскости ЧЖ. Далее следует волна разрежения Тейлора, голова которой находится в плоскости ЧЖ. Свойства волны разрежения Тейлора рассматриваются в разд. 2.8.

Сравнение экспериментальных и теоретических профилей давления позволяет выделить три особенности. Во-первых, даже принимая во внимание соответствующие ограничения на сигнал



Рис. 2.10. Сравнение идеализированного профиля давления, соответствующего теории ЗНД, (кривая 1) и экспериментального профиля (кривая 2) в смеси  $2H_2+O_2$  при давлении 100 мм рт. ст.  $\tau_i$  — зона индукции,  $\tau_r$  — зона рекомбинации.

датчика давления, можно констатировать, что амплитуда экспериментального пика меньше расчетной. О том, что этот результат не является исключением, свидетельствуют данные, приведенные в первых двух столбцах табл. 2.3. Во-вторых, экспериментальный профиль после начального пика имеет плато. В-третьих, возникновение тейлоровой волны разрежения, очевидно, запаздывает. Последний результат легко можно было бы объяснить, если бы реальное течение было сверхзвуковым, а не дозвуковым относительно фронта, как это требуется согласно модели.

Точное измерение других детонационных параметров (например, зависимости плотности от времени), а также измерение кривых давления связаны с серьезными экспериментальными трудностями. Однако измерения плотности открывают потенциальную возможность достичь высокого пространственного разрешения. Так, например, авторы двух исследований, применившие метод поглощения рентгеновского излучения [58] и интерферометрию [59], зафиксировали плотность смеси за детонационными фронтами с точностью, по их оценке, составляющей ±1%. Результаты этих исследований показали, что даже если принять во внимание влияние пограничного слоя, измеренная плотность газа на фронте будет на 15% ниже, чем теоретическое значение. Это означает, что детонационная волна попадает в область II, т. е. на слабую ветвь равновесной кривой РГ (рис. 2.4). Подтверждением этого вывода служат измерения скорости течения за детонационными фронтами. Применив шлирен-фотогра-



Рис. 2.11. Изменение толщины зоны реакции в зависимости от начального состава и давления [62]. Содержание гексана (%): 1-6; 2-9,5; 3-16.

фию с искровыми источниками подсветки, авторы работ [60, 61] зарегистрировали угол β между направлением течения и волнами Маха, создаваемыми случайными нерегулярными неоднородностями на стенках измерительной секции трубы. Местное число Маха течения М' определялось по  $M' = 1/\sin\beta$ . формуле: Было обнаружено, что типичные значения для различных кислородно-водородных смесей лежат в интервале 1,2≤М'≤  $\leq 1.4.$ 

И наконец, разрешив некоторые противоречия, которые наблюдались в результатах различных экспериментальных исследований толщины зоны реакции в смесях кислорода с водородом [62] и с углеводородными топливами [62, 63], авторы проведенных работ по-

казали, что измеренные размеры зон реакции значительно (но не более чем в 10 раз) превышают расчетные значения, полученные на основе одномерной теории [63]. Такое различие заставляет серьезно сомневаться в достоверности профилей давления, вычисляемых на основе одномерных теорий. На рис. 2.11 приведена экспериментальная зависимость суммарной толщины зон индукции и рекомбинации в смесях *н*-гексана с кислородом от пачального давления и содержания топлива в смеси. Наблюдаемые зависимости имеют более сложный характер, чем можно ожидать, исходя из одномерной теории [уравнение (2.27)].

Итак, суммируя приведенные результаты, можно заключить, что одномерные модели детонации удовлетворительно предсказывают среднюю скорость детонации в легко детонирующих средах в гладкостенных трубах. Как будет показано в гл. 3 при анализе структуры реальных детонационных волн, в случае неидеальных систем эти модели могут дать лишь общее представление относительно ожидаемых средних скоростей и вероятной амплитуды изменения параметров волны на фронте. Существенно, однако, что давление и плотность ударно-сжатого вещества, вычисленные на основе одномерных теорий, могут почти на 15% превышать реальные значения даже для «идеальных» систем.

# 2.8. Волна разрежения Тейлора

хотя центрированная волна разрежения, бегущая вслед за зоной реакции, строго говоря, не является составной частью теоретических моделей детонации, представляется целесообразным рассмотреть здесь некоторые свойства этой волны. В частности, представляет интерес рассмотреть эволюцию во времени хвостовой части профиля давления, созданного детонационной волной, которая распространяется по прямой трубе, имеющей закрытый или открытый торец, в зависимости от расстояния, пройденного волной от точки инициирования. Поскольку передняя кромка тейлоровой волны разрежения лежит в плоскости ЧЖ, следует вкратце напомнить основные факторы, влияющие на положение этой плоскости. Так как в плоскости ЧЖ течение становится звуковым относительно ударного фронта, обе одномерные теории определяют ее положение различным образом. В теории ЧЖ положение этой плоскости задается механизмом, который определяет расширение продуктов, а в теории ЗНД прежде следует оценить толщину зоны реакции. Исходя из предположения, что расширение, которое начинается из состояния с температурой и давлением, рассчитанными на основе стандартной одномерной модели, является изэнтропическим, можно применить метод анализа, который в общих чертах излагается ниже.

За плоскостью ЧЖ газообразные продукты продолжают ускоряться по мере изэнтропического расширения, которое сопровождается дальнейшим падением температуры и давления. Тейлор [51] первым исследовал распределение скоростей в этом нестационарном режиме течения. Предполагая, что экзотермические реакции рекомбинации уже полностью завершились, течение изэнтропическое и диссипативные эффекты отсутствуют, можно связать изменение скорости газа за плоским фронтом с изменением его плотности с помощью следующей формулы:

$$u - u_2 = \int_{\rho}^{\rho_2} (a/\rho) d\rho, \qquad (2.29)$$

где скорость а задается формулой:

$$a = a_2(\rho/\rho_2)^{(\tau-1)/2}.$$
(2.30)

Следовательно,

$$u = u_{2} - \left[ \frac{2a_{2}}{(\gamma - 1)} \right] \left[ 1 - (\rho/\rho_{2})^{(\gamma - 1)/2} \right],$$
  
HJH  

$$u = u_{2} - \left[ \frac{2a_{2}}{(\gamma - 1)} \right] \left[ 1 - (p/p_{2})^{(\gamma - 1)/2\gamma} \right].$$
(2.31)

Таким образом, имеем

$$u + a = u_2 + a_2 - [(\gamma + 1)/2](u_2 - u).$$
 (2.32)



Рис. 2.12. Распределение скорости газа за плоскими детонационными фронтами при  $p\rho^{-1,3}$  = const [51].

Рассмотрим теперь детонацию, распространяющуюся по прямой трубе. На торце трубы, где возникает фронт, при x=0, возможны два различных граничных условия. Если труба на этом торце открыта, то u+a=0. Тогда из уравнения (2.32) следует

$$u_0 = u_2 - \left[ \frac{2}{(\gamma + 1)} \right] (u_2 + a_2), \tag{2.33}$$

где  $u_0$  — скорость газа на открытом торце трубы. Если торец трубы закрыт, то на нем u=0, и уравнение (2.32) принимает следующий вид:

$$a = u_2 + a_2 - \left[ (\gamma + 1)/2 \right] u_2 = \left[ (1 - \gamma)/2 \right] u_2 + a_2.$$
(2.34)

Таким образом, уменьшение скорости газа можно связать с расстоянием до фронта, равным x = (u+a)t. Взяв типичные значения для волны ЧЖ [ $u \approx (1/3) D_{\rm ЧЖ}$ ,  $a \approx (2/3) D_{\rm ЧЖ}$  и  $\gamma = 1,3$ ], получим для трубы с открытым торцом результаты, приведенные на рис. 2.12. Здесь точка *C* дает скорость на выходе из трубы при внешнем давлении, равном нулю. Отрицательное значение указывает на то, что направление течения газа противоположно направлению распространения детонационного фронта. Если, как обычно, на открытом торце трубы давление не равно нулю, то тогда на участке трубы от некоторой промежуточной точки *D* до точки x=0 устанавливается стационарное течение. В случае трубы с закрытым торцом газ будет покоиться на участке от точки *A* до точки x=0. Чтобы найти точку *A*, преобразуем уравнение (2.34) к следующему виду:

$$\frac{a}{D_{\rm YK}} = \frac{u_2 + a_2}{D_{\rm YK}} - \left(\frac{\gamma + 1}{2}\right) \frac{u_2}{D_{\rm YK}} = 1 - \frac{u_2(\gamma + 1)}{2D_{\rm YK}}.$$
(2.35)



Рис. 2.13. Распределения скорости частиц (а) и давления (б) за плоскими, цилиндрическими и сферическими детонационными волнами ЧЖ.

Вновь воспользуемся типичными значениями параметров волны ЧЖ и получим для точки A оценку x/X=0,616, где X — расстояние от точки x=0 до детонационного фронта.

Приведем некоторые полезные формулы, которые выводятся из уравнения (2.31) и характеризуют спад давления и температуры в тейлоровой волне разрежения за детонационным фронтом, распространяющимся по прямой трубе:

$$p/p_2 = \{1 - [(\gamma - 1)/\gamma][(X - x)/X]\}^{2\gamma/(\gamma - 1)},$$
(2.36)

$$T/T_{2} = \{1 - [(\gamma - 1)/\gamma] [(X - x)/X] \}^{2}.$$
(2.37)

Автомодельные решения уравнения (2.36) и аналогичного уравнения, получаемого из уравнения (2.32) для скорости течения газа, были использованы при анализе поля течения за детонационными волнами, распространяющимися в неограниченном объеме. Примеры изменения скорости течения и давления в зависимости от безразмерного расстояния x/X за плоской, цилиндрической и сферической детонационными волнами приведены на рис. 2.13. Следует подчеркнуть, что градиенты давления в волне разрежения зависят только от расстояния, пройденного фронтом от точки, где возникла детонация. Следовательно, создание с помощью боковых отверстий дополнительных фронтов разрежения на задней стороне фронта, распространяющегося по трубе, оказывает влияние на его свойства только тогда, когда действует в окрестности дозвуковой зоны реакции.

## 2.9. Заключительные замечания

В разд. 2.1 отмечалось, что в данной главе будут изложены лишь краткие сведения об одномерных теориях с акцентом на тех аспектах, которые имеют непосредственное отношение к анализу реальных детонационных фронтов. В этом контексте не будет неожиданным, что, даже при взаимодействии с конструкцией сложного переменного профиля, часть детонационного фронта будет вести себя так, как можно ожидать, исходя из представлений об одномерной детонации. Важное достоинство одномерных моделей — высокая точность расчета средней скорости ударного фронта в смесях, достаточно далеких от детонационных пределов. Следовательно, эти модели позволяют дать адекватную классификацию разрушающей способности детонационных волн в различных смесях этого типа. В то же время важно знать ограничения одномерных моделей.

Даже в случае детонационных волн в смесях, достаточно далеких от пределов, наблюдаются заметные расхождения, достигающие 15%, между давлениями и плотностями, измеренными и вычисленными на основе одномерных теорий. Кроме того, одномерные теории могут занижать толщину зон реакции почти на порядок. Для смесей, близких к детонационным пределам, теория ЧЖ завышает скорость ударного фронта на 20% и более. Соответственно в таких смесях увеличивается расхождение между расчетными и измеренными давлениями и плотностями газа за фронтом. Ввиду того что теория приводит к завышенным оценкам, ее следует применять с осторожностью даже при проектировании наименее сложных аппаратов и конструкций, например прямых трубопроводов постоянного поперечного сечения. Теория дает средние характеристики детонационного фронта. В анализе реальных фронтов, представленном в гл. 3, важное значение придается локальным изменениям скорости, давления и плотности, которые могут существенно превышать значения, получаемые на основе одномерных теорий. И наконец, следует подчеркнуть, что лишь учитывая реальную структуру детонационного фронта, можно оценить поведение детонационных волн в аппаратах и конструкциях более сложной формы.

# 3 Структура детонационных фронтов

### 3.1. Общие замечания

Стандартная практика взрывобезопасного проектирования предприятий опирается на представления о стационарном одномерном детонационном фронте. На той же основе построены методы управления детонацией и способы ее предупреждения, которые будут рассмотрены в гл. 7 и 8, хотя уже достаточно давно известны факты, доказывающие нестационарную и многомерную природу детонации. Эта ситуация объясняется рядом причин. Так, например, для стационарных детонационных волн разработаны стройные и легко применимые теории, которые позволяют удовлетворительно рассчитывать средние характеристики детонационных волн для легко детонирующих сред в отсутствие ограничивающих стенок или при наличии труб с прямыми гладкими стенками и постоянным поперечным сечением. В то же время до сих пор отсутствуют полноценные модели детонационных фронтов, отличающихся сложной структурой. Кроме того, давления, достигаемые при детонации в замкнутом объеме, столь высоки, что даже приблизительная оценка их амплитуды может оказаться вполне достаточной, чтобы продемонстрировать необходимость превентивных мер. Однако встречаются ситуации, когда знание структуры детонационного фронта становится обязательным. В частности, это необходимо, чтобы понять взаимодействие детонации со стенками сосудов различной формы, оценить локальные изменения давления и установить их зависимость от градиентов и неоднородностей состава взрывчатой смеси с тем, чтобы в конечном итоге рассчитать максимальные давления, которые могут генерироваться при таких взаимодействиях. Кроме того, знание структуры детонационного фронта и ее зависимости от свойств среды может найти приложение при экспертизе аварийных взрывов. Например, обнаружение характерных следовых отпечатков на стенках труб, покрытых пылью, может помочь установить источник детонации, состав и начальное давление взрывчатой смеси.

Примеры, подтверждающие эти аргументы, дают исследования влияния структуры фронта детонации на локальные изменения давления. Здесь особенно уместно отметить работу Войцеховского и др. [64] по детонационным волнам в смесях окиси



Рис. 3.1а. Фотографирование спиновой детонации методом полной компенсации [64]. SS — продольный экран, отсекающий свечение; YY — траектория головы спина; TT — оптическая щель;  $\alpha$  — угол наклона между направлением движения изображения и щелью.

углерода, водорода и кислорода. Применив фотографическую методику, схема которой показана на рис. 3.1а и которая в некоторых опытах дополнялась фотографированием теневой карзарегистрировали «невращающиеся» процесса, авторы тины траектории различных ударно-волновых фронтов и поверхность цилиндрического фронта. Соответствующая схема приведена в верхней части рис. 3.16, где сплошными линиями показаны ударные фронты, а штриховкой — зоны реакции; осциллограммы изменения давления, записанные в 12 различных точках вдоль стенки, приведены в нижней части рис. 3.16. Масштаб давления логарифмический, поэтому давления в различных точках различаются по амплитуде приблизительно в три раза. Аналогичное соотношение существует между временами прихода головы спина и волны разрежения Тейлора. Такие изменения типичны для детонационных волн в смесях, близких к концентрационным пределам.



Рис. 3.16. Развертка системы скачков на поверхности трубы при спиновой детонации и осциллограммы давления в 12 точках вдоль стенки трубы [64]. ВС — поперечный фронт,  $AA_2$  — первичная волна,  $AA_1$  — фронт возмущений, образовавшийся из-за расширения продуктов реакции.

Возможны также и еще более сложные распределения давления. На рис. 3.2 приведено схематическое изображение шлирен-фотографии фронта детонации в стехиометрической смеси окиси углерода с кислородом, разбавленной аргоном. Здесь видна вторая тройная точка (и примыкающая к ней зона реакции), которая движется вслед за первой тройной точкой. Давления, вычисленные в предположении, что скорость передней ударной волны равна скорости детонации ЧЖ и что за первой тройной точкой выделяется 30% химической энергии, а за второй — 70%, составляют  $19p_0$ ,  $52p_0$  и  $160p_0$  в областях за передним ударным фронтом, первой и второй тройными точками соответственно. Таким образом, для данного случая с детонаци



Рис. 3.2. Асимметричные напряжения, генерируемые сложной спиновой детонационной волной в смеси  $CO-O_2$ —Аг, в которой 70% энергии выделяется за второй тройной точкой [64].

онным фронтом особо сложной формы амплитуда локальных пиков давления может изменяться в восемь раз на расстояниях, составляющих приблизительно два диаметра трубы. Совершенно очевидно, что столь значительные изменения давления, сопровождающиеся сильно асимметричным распределением фронтов, имеют самое непосредственное отношение к выбору величины максимального давления, закладываемого в расчеты реакции трубопровода на действие детонации.

Имеется обширная литература по структуре детонационных волн [14, 15]. Значительная часть экспериментальных исследований выполнена на стехиометрических смесях углеводородных топлив с кислородом, сильно разбавленных аргоном, который повышает регулярность картины следовых отпечатков на закопченных подложках. Проводится обсуждение основных результатов этих исследований (например, уменьшения расстояния между поперечными волнами при повышении начального давления среды [65-67]), в частности применительно к бедным воздушным смесям, которые с наибольшей вероятностью образуются на предприятиях и ведут к авариям. Хотя рассматриваемые характеристики, выбранные из-за их практической значимости, часто являются эмпирическими по своей природе, нами предпринята попытка связать их с известными в настоящее время характеристиками фундаментальных процессов, происходящих во фронте детонации. Это позволило использовать полученные характеристики для оценки взаимодействия детонационных волн со стенками ограничивающих оболочек (гл. 6) и разрушительного действия детонационных волн (гл. 7).

Некоторые смеси, близкие к пределам детонации, имеют лишь один поперечный фронт. Такая «спиновая» детонация рассматривается отдельно в разд. 3.2. Следующие два раздела посвящены экспериментальному обнаружению многоголовых фронтов и последовательному развитию теоретических моделей, эписывающих детонационные волны этого типа. В разд. 3.5 обсуждаются результаты применения этих моделей к бедным и разбавленным смесям.

### 3.2. «Спиновая» детонация

Тот факт, что устойчивый спин является характерной особенностью детонационных волн, распространяющихся в некоторых смесях в цилиндрических трубах, был обнаружен около 50 лет назад. Вслед за первоначальными наблюдениями воспроизводимых ярких полос, получаемых с помощью высокоскоростной фотографии детонационных волн в стехиометрических смесях окиси углерода с кислородом [27, 68], Боун и др. провели систематические исследования этого явления. Они обнаружили, что изучаемая волна оставляет спиральную трещину в стенках стеклянной трубы и единственный спиральный след на посеребренной поверхности трубы [69-71], а также установили, что ни изменение сечения трубы, ни введение внутрь трубы диаметром 12 мм вставки — пластинки высотой 1 мм — не оказывает какого-либо влияния на явление спина. Представляет интерес, однако, другой обнаруженный ими эффект, который состоит в том, что под действием сильного электрического поля и само явление спина, и скорость волны становятся невоспроизводимыми. Авторы пришли к заключению, что спин обусловлен характером связи между передним ударным фронтом и зоной реакции. Более полное понимание механизма этой связи было достигнуто позднее в ходе теоретических исследований [72-74], которые локазали, что спин возникает вследствие движения акустических волн перпендикулярно основному фронту, распространяющемуся вдоль оси трубы. Предположив, что безразмерный акустический импеданс переднего фронта много больше единицы и что изменение температуры газа на фронте велико, Фей [73] показал, что отношение шага спина к диаметру трубы p/d должно определяться следующей формулой:

$$p/d \approx \pi(\gamma_0+1)/(\gamma_0 k_n),$$

(3.1)

где  $\gamma_0$  — отношение удельных теплоемкостей продуктов детонацин, изменяющееся в интервале от 1,2 для неразбавленных смесей углеводородных топлив с окислителем до 1,4 для бедных топливно-воздушных смесей. Константа  $k_n$  — производная функции Бесселя, значение которой равно 1,841 для одноголового спина и возрастает до 5,35 в случае четырехголового спина. Для одноголовой волны формула (3.1) дает p/d=3,13, что близко соответствует измеренному значению 3 [28]. Табл. 3.1 демонстрирует хорошее согласие между измеренным шагом спина и

Форма поперечного сече-	Размеры, мм	Шат			
ния трубы		измеренный	расчетный	n	т
Квадрат	12×12	41,0	43,3	0	1
Прямоугольник	9,8×12	42,0	43,3	0	1
	11×22	37,5	39,6	1	0
	13,5×22	72,8	79,4	0	1
	24×30	32,3	33,7	2	2
Равносторонний тре-	17	50,8	46,0	1	0
угольник	23	67—80	62,1	1	0

Таблица 3.1. Сравнение измеренных [69—71] и расчетных [73] размеров шага спина при детонации в нецилиндрических трубах

соответствующими значениями, полученными с помощью формулы (3.1), для труб с поперечным сечением различной формы. Чтобы модифицировать результаты, получаемые с помощью формулы (3.1), для труб нецилиндрической формы, число n и номер моды m выбирали из соображений наилучшего согласия между теорией и экспериментом. Как видно из последних двух столбцов табл. 3.1, согласие обычно достигается при низких значениях чисел n и m.

Хотя в действительности, как будет показано в разд. 3.3, поперечные волны — слабые ударные волны, в целом экспериментальные исследования спина подтвердили применимость акустической теории к анализу спина [75-77]. Однако последующие теоретические исследования показали, что на основе акустической теории удается понять далеко не все аспекты процесса. Так, например, теоретически было доказано, что возмущения давления, с наибольшей вероятностью возникающие при частичном отражении переднего фронта на стенке, должны быстро усиливаться в реагирующем потоке, приводя к образованию поперечных ударных фронтов [78]. Однако пока не удалось предложить адекватный механизм, описывающий диссипацию энергии и стабилизацию амплитуды фронта. В идеале такой механизм должен объяснять также экспериментальные наблюдения, свидетельствующие о том, что бедные смеси предрасположены к низкочастотным колебаниям, тогда как богатые смеси (в случае которых толщина зоны реакции обычно мала по сравнению с диаметром трубы) благоприятны для существования многоголовых фронтов [77]. Возможно, что при экстраполяции более целесообразно исходить из условий в устойчивой спиновой волне; тогда для сред с тонкими зонами реакции можно рассмотреть стабилизацию, обусловленную предшествующей реакцией



Рис. 3.3. Влияние начального давления и разбавления инертными газами на спин при детонации водородно-кислородных смесей [79].

за волной Маха в газе, по которому распространяется поперечный фронт. При одноголовом спине газ, втекающий в поперечную волну, сжимается и нагревается затухающим передним фронтом до все более низких давлений и температур. В результате расстояние между зоной реакции и поперечной волной увеличивается, что позволяет объяснить стабилизацию волны.

Сведения о влиянии состава смеси на спин разбросаны помногочисленным литературным источникам, а те материалы, которые удается найти, нередко противоречат друг другу и трудно объяснимы. Рассмотрим, к примеру, приведенные на рис. 3.3, а, в и г результаты одного из ранних исследований [79], посвященного выяснению влияния начального давления и состава сильно разбавленных водородно-кислородных смесей. Там же представлены аналогичные результаты для неразбавленных богатых водородно-кислородных смесей (рис. 3.3, б). Эти результаты ясно указывают на то, что явление одноголового спина для смесей, близких к бедным и богатым пределам, не зависит от начального давления смеси. Это находится в явном противоречии с приведенными на рис. 3.13 данными более поздних исследований [80], выполненных на водородно-кислородных стехиометрических смесях. Эти данные указывают на то, что на-



Рис. 3.4. Влияние концентрации разбавителя (аргона) на скорость детонационной волны и форму спина в стехиометрических водородно-кислородных смесях [81].

чальное давление смеси сильно влияет на структуру детонационного фронта. При повышении концентрации водорода в смеси увеличение начального давления разбавленной смеси приводит к изменению структуры фронта. Однако объяснить влияние гелия и аргона на структуру фронта пока не удалось. Если определить длину волны спина как  $\lambda = p/d$ , то из уравнения (3.1), вводя скорость звука в продуктах сгорания  $a_0$ , можно получить

$$\lambda = p/d = \pi d/(a_0 k_n). \tag{3.2}$$

Таким образом, увеличение скорости звука в смеси, разбавленной гелием, должно привести к уменьшению длины волны спина, а не к увеличению, которое наблюдалось на опыте.

Дальнейшие подтверждения того факта, что разбавление водородно-кислородных смесей инертными газами способствует появлению одноголового спина, были получены в серии экспериментов, в которых скорости фронтов измерялись с помощью обычных ионизационных датчиков [81]. Как видно из рис. 3.4, разбавление смеси аргоном приводит к монотонному уменьшению скорости волны, причем детонация не возникает лишь при содержании аргона, достигающем 92 об. %. Этот же рисунок иллюстрирует влияние инертного разбавителя на природу спина: видно, что в интервале концентраций аргона 86—89 об. % регистрируются четыре поперечные волны, а переход к одноголовому спину происходит при концентрации аргона не менее 89 об. В рассматриваемых экспериментах структура фронта определялась по записям, которые получали с помощью 12 ио-



Рис. 3.5. Влияние степени разбавления смеси аргоном на форму спина, фиксируемую с помощью ионизационных датчиков [81].

низационных датчиков, размещенных в трубе на одной окружности при фиксированном расстоянии от места возбуждения детонации. Траектории фронтов определялись как наклонные прямые линии, составляющие угол в с нормалью, проведенной к оси трубы. Из формулы (3.1) следует

 $\operatorname{arctg} \theta = p/(\pi d),$ 

и, следовательно, скорость фронта вдоль траекторий равна

 $v_t = u_0 / \sin \theta$ , (3.4)

где  $u_0$  — скорость детонации вдоль оси трубы, которую можно получить, например, из графика, приведенного на рис. 3.4. Рис. 3.5 демонстрирует картину распространения ионизации, зафиксированную с помощью 12 датчиков, при концентрациях аргона, отвечающих переходу на одно- и четырехголовый спин. По хвостовым участкам кривых ионизации определяются траектории присоединенных фронтов ионизации или шлейфа. Между прочим, расстояние между гребнем и впадиной одноголового спина, равное 19 мм, можно использовать для оценки типичного времени задержки, по истечении которого вся поверхность пластины, нормальной к оси трубы, будет нагружена отраженной ударной волной. При скорости детонации 1,2 км/с, которая ти-

(3.3)

пична для трудно детонирующих смесей, эта задержка составляет 15 мкс.

Хотя всегда следует учитывать возможность завышения сигнала, снимаемого с датчика давления, в настоящее время, повидимому, с достаточной надежностью установлено, что локальные изменения давления в спиновых фронтах превышают давление, вычисляемое на основе одномерных теорий [14, 68, 82]. Действительно, чем более сложной структурой обладает фронт, тем, вероятно, выше локальные давления. Можно, например, напомнить, что давление, рассчитанное для вторичной тройной точки сложного фронта, наблюдаемого в смесях окиси углерода с кислородом, разбавленных аргоном, достигает 160 р. Являются ли такие сложные волны обычными или реализуются лишь при определенных свойствах смеси и ограничивающих оболочек — пока не известно. Поэтому в настоящее время представляется неоправданным строить анализ максимальных локальных давлений, исходя из наличия таких структур. Можно предложить сравнительно простой метод анализа одиночной тройной точки, основанный на расчете воспламенения за поперечным фронтом газовой смеси, предварительно сжатой и нагретой в ударном фронте ЧЖ [83]. Рассчитанное в этих условиях отношение давлений на поперечном фронте для разбавленной смеси окиси углерода с кислородом, на которой проводился анализируемый эксперимент, составило 126. В этом расчете предполагалось, что периферическая скорость фронта равна скорости ЧЖ, которая вычислялась с помощью стандартной компьютерной программы, а осевая скорость приблизительно равна 0,85 скорости ЧЖ.

#### 3.3. «Галопирующая» детонация

Галопирующая детонация (при ее распространении вдоль трубы происходят регулярные пульсации скорости переднего фронта, частота которых зависит от энерговыделения системы и природы инертных добавок) не привлекала пока того внимания, которого она заслуживает. Экспериментальные исследования в этой области ограничивались разбавленными водородно-кислородными и пропано-кислородными смесями [84—86]. Два обстоятельства придают галопирующей детонации важное значение. Во-первых, ее можно рассматривать как расширение явления спина на смеси, которые слишком близки к детонационным пределам, чтобы механизм, включающий единственную поперечную волну, мог сохранить способность непрерывно поддерживать передний фронт. Таким образом, именно галопирующая детонация возникает, вероятно, в смесях, образующихся на предприятиях и



Рис. 3.6. a — зависимость скорости детонационной волны от пройденного расстояния, измеренная методом микроволновой интерферометрии, для галопирующей детонации в смеси  $C_3H_8+5O_2+7,4Ar$  ( $p_0=50$  мм рт. ст., A — фаза калопирования», B — фаза разрушения, C — фаза восстановления) [87];  $\delta$  — следовые отпечатки на закопченных металлических пластинах, типичные для галопирующей детонации (смесь  $C_3H_8+5O_2+7,4Ar$ ,  $p_0=50$  мм рт. ст.). I — повторное воспламенение в точке, отстоящей приблизительно на 5 см от начала следа; II — участок «хлопающей» волны; III — попытка восстановления в точке, отстоящей приблизительно на 7 см от начала следа; IV — «хлопающая» волна [86].

ведущих к авариям. Во-вторых, как видно из рис. 3.6, *a*, регулярно повторяющиеся пиковые значения скорости переднего фронта могут превышать скорость детонации ЧЖ примерно на 35% с соответствующим превышением локальных пиковых давлений [86]. Более того, пересжатая фаза процесса *A* сохраняется на значительном расстоянии вдоль трубы, составляющем предположительно около 0,1 м. Опираясь на одномерную теорию плоских ударных волн в нереагирующем газе, можно получить оценку для отношения давлений в передней волне, величина которого изменяется от 88 до 12 на характерной длине 1 м.

Возвращаясь к рис. 3.6, а, выделим следующие характерные

области процесса: І — область приблизительно постоянной скорости, II — область медленного ускорения и III — область быстрого ускорения. Эти области были исследованы с помощью комбинации методов шлирен-фотографии и следовых отпечатков на закопченных подложках. В области I пламя и ударный фронт разделены расстоянием не менее 50 мм и отсутствует поперечный фронт. В области II появляются косые ударные скачки, которые и обеспечивают последующее быстрое ускорение в области III. Пересжатый режим является, по-видимому, результатом классического процесса «взрыва внутри взрыва», который был открыт Уртьевым и Оппенгеймом [87] и подробно описан в разд. 5.2.

Следовые отпечатки на закопченных металлических пластинах, иллюстрирующие основные свойства стадий разрушения и восстановления волны, приведены на рис. 3.6, б. Картина следовых отпечатков I иллюстрирует повторное возникновение реакции в точке, отстоящей на расстояние около 5 см от начала следа, в результате чего произошло формирование сильной взрывной волны, бегущей вперед, и ретонационной волны, бегущей назад. Изначально пересжатый фронт характеризуется наличием большого количества траекторий тройных точек, которые, ослабляясь, создают регулярную следовую картину на участке между точками 15 и 25 см. Картина II демонстрирует «хлопающую» волну, которая распространяется в трубе меньшего размера. Прерывистые следы на слое копоти, вероятно, образуются под действием отдельных участков зоны реакции. На картинах III и IV видны «неудавшаяся» попытка инициирования реакции в точке, отстоящей на расстояние около 7 см от начала следа. и «хлопающая» волна.

Очевидно, что необходимо иметь гораздо больше данных, к примеру о вероятном влиянии замены кислорода на воздух в качестве окислителя, а также начального давления и температуры смеси, наличия или отсутствия ограничивающей оболочки на частоту пульсаций и на отношение максимальной и минимальной скоростей переднего фронта. Однако следует помнить, что получение таких данных связано с серьезными экспериментальными трудностями. Так, например, эксперименты следует проводить в прямых трубах длиной в несколько десятков метров, принимая во внимание возможную длину волны пульсаций и отсутствие сведений о том, как будет зависеть явление от существования изогнутых участков в трубе. Мало вероятно, что такая информация будет получена в ближайшем будущем; однако само существование такого явления в околопредельных смесях подчеркивает опасность недооценки величины пиковых давлений в проектно-конструкторских разработках, опирающихся на простые одномерные модели детонационных волн.

#### 3.4. Экспериментальные исследования многоголовой детонации

Детонационные волны в смесях, достаточно далеких от пределов детонации, имеют многомерную природу. Детальная информация о структуре таких волн содержится в обзорах [14, 15, 88]. Тщательные эксперименты Стрелова и др. [65-67], выполненные методом следовых отпечатков на саже в различных топливно-кислородных смесях как при наличии, так и при отсутствии добавок инертных разбавителей, позволили обнаружить существование волн различного типа. Во-первых, существуют фронты, отличающиеся постоянством усредненных по времени характеристик и регулярно повторяющейся структурой (пример — спиновая детонационная волна). Во-вторых, наблюдаются фронты, стационарные в среднем по времени, у которых отсутствует какая-либо регулярность повторения структуры. Типичными примерами таких фронтов могут служить детонационные волны в стехиометрических смесях углеводородных топлив, имеющих простые молекулы, с кислородом при сильном разбавлении инертным газом типа аргона. При одинаковых скоростях детонации подобные смеси обладают более высокой температурой газа за ударными фронтами, что обусловлено высоким отношением удельных теплоемкостей аргона и повышает регулярность структуры, И наконец, существуют истинно нестационарные фронты, которые типичны для топлив с повышенной стойкостью к детонации (например, для метана) либо для смесей вблизи пределов детонации (например, в случае легко детонирующих углеводородов с высоким молекулярным весом) [89]. Экспериментальные трудности изучения нестационарных детонационных волн очевидны. Поэтому большая часть имеющихся данных была получена в экспериментах с детонационными фронтами, стационарными в среднем времени. Кроме того, многие работы проводились в трубах прямоугольного сечения, с тем чтобы подавить поперечные фронты в углах смыкающихся стенок трубы. Эффекты взаимодействия поперечных фронтов, движущихся в перпендикулярных направлениях, изучены недостаточно.

В настоящее время достигнуто ясное понимание того, что спин есть предельный случай многомерной структуры детонационного фронта, включающей ряд поперечных волн, которые распространяются перпендикулярно переднему фронту, отражаясь друг от друга и от любой ограничивающей стенки. Поверхность переднего фронта состоит из серии выпуклых участков (волны Маха, за которыми располагаются зоны реакции) и впадин, представляющих собой быстро затухающие взрывные волны [90—92]. Дополнительные зоны реакции располага-



Рис. 3.7. *а* — мгновенный профиль многомерного фронта; *б* — изображение следа детонационной ячейки на закопченной поверхности стенки трубы; *в* — изменение соответствующей осевой скорости переднего фронта в пределах ячейки.

ются в потоке за поперечными ударными волнами. На рис. 3.7, а изображен участок такого фронта; зоны реакции указаны штрихами, а нереагирующее вещество — точками [32]. Волны Маха обозначены буквами ОМ, поперечные волны с примыкающими зонами реакции — ОТ, а акустические «хвосты» этих волн — TR. Направления движения различных фронтов показаны стрелками. На рис. 3.7 б приведена схема типичной детонационной ячейки, которую вычерчивают на покрытой пылью поверхности стенок канала тройные точки. Такие ячейки, составляющие картину следовых отпечатков, характеризуются размерами S<sub>c</sub> и L<sub>c</sub>. Хотя эти размеры изменяются в зависимости ог природы молекулы топлива, начального давления и состава взрывчатой смеси, типичное соотношение S<sub>c</sub> ≈ 0,6 L<sub>c</sub> сохраняется для ячеек, создаваемых плоскими и цилиндрически расходящимися фронтами [35] на ограничивающих стенках и на плоских пластинках, вдоль которых распространялись сферически-расходящиеся детонационные волны [93]. Не проводились систематические исследования, направленные на получение аналогичных характеристик структуры детонационных волн в саморазлагающихся веществах и в двухфазных средах. Однако структура фронта, очевидно, определяется фундаментальными механизмами, управляющими распространением детонации; поэтому нет оснований сомневаться, что и в этих средах существуют аналогичные структуры.

Чтобы представить трехмерную структуру детонационного фронта, было предложено рассматривать ограничивающие стенки в виде совокупности эквивалентного количества октаэдров и тетраэдров, поперечное сечение которых связано с S<sub>e</sub> и в которых поочередно циркулируют сходящиеся и расходящиеся сферические и цилиндрические волны [92]. Картина существенно усложняется, когда отношение сторон прямоугольника, образующего поперечное сечение трубы, не равно целому числу. В этом случае относительно друг друга движутся ортогональные системы волн, создающие картины, в которых повторяется несколько циклов.

На рис. 3.7, в показано изменение скорости переднего фронта вдоль длины ячейки. Такие данные можно получить, например, с помощью искровой съемки методом Теплера: Коэффициент, показывающий, во сколько раз скорость переднего фронта превышает скорость детонации ЧЖ в результате столкновений с волнами Маха, изменяется в зависимости от того, насколько близка исследуемая смесь к пределам детонации. Этот коэффициент может достигать 1,5 для смесей на пределе детонации и 1,2-1,3 для смесей, достаточно далеких до предела [94]. Скорость распространения переднего фронта спадает до уровня скорости детонации ЧЖ на расстояниях, составляющих 1/2-1/3 длины ячейки; дальнейшее уменьшение происходит до конечной скорости, равной приблизительно 0,8D<sub>ЧЖ</sub> в случае легко детонирующих сред и 0,6 D<sub>ЧЖ</sub> для сред на пределе детонации.

Измерения скорости поперечных волн вблизи тройной точки, проведенные на легко детонирующих системах, показали, что такие волны относятся к слабым волнам и характеризуются числами Маха  $M_t$  такими, что  $1,1 < M_t < 1,2$  [82, 88]. Эти результаты подтверждают применимость акустического приближения в анализе пространственной структуры детонационных волн (разд. 3.5). Кроме того, поперечные волны испытывают лишь незначительное затухание или вовсе не ослабляются при распространении вдоль длины ячейки [91]. В смесях, близких к пределам детонации, скорость поперечных волн возрастает, достигая максимального значения 1,84  $M_{\rm ЧЖ}$  при детонации с одноголовым спином [формула (3.2)]. В системе координат, в которой тройная точка O стационарна, интенсивность попе-



Рис. 3.8. Структура слабой поперечной волны в легко детонирующей среде в системе координат с подвижной тройной точкой [95]. OS — поверхность контактного разрыва; штрихами показаны зоны реакции.

речного фронта 
$$Z_t$$
 (рис. 3.8) можно определить [95] как  
 $Z_t = (p_3 - p_1)/p_1 = p_3/p_1 - 1,$  (3.5)

или, поскольку давления по обе стороны поверхности контактного разрыва равны, как

$$Z_t = p_2 / p_1 - 1, (3.6)$$

где  $p_3$ ,  $p_2$  и  $p_1$  — давления соответственно за поперечной волной ОТ, волной Маха ОМ и затухающей взрывной волной OI. В случае стехиометрических водородно-кислородных смесей. разбавленных аргоном, было установлено, что величина Z<sub>t</sub>  $\approx$ pprox0,5, если смесь достаточно удалена от пределов детонации, и возрастает до  $Z_t = 1,3$  при переходе к околопредельным смесям [88]. Следовательно, в последнем случае увеличение амплитуды поперечных волн может с избытком компенсировать уменьшение амплитуды локальных давлений, вызванное сниосевой скорости переднего фронта. Более подробно жением свойства поперечных волн излагаются в разд. 6.3, посвященном экспериментальным данным по взаимодействию детонационных наклонными стенками. волн с

Чтобы оценить реакцию конструкций на детонацию, надо знать локальные изменения давления во времени. Для этого, в свою очередь, требуется информация о местах расположения зон реакции и примыкающих к ним волн разрежения. Однако не следует забывать, что в случае истинно многомерных фронтов нет особых оснований рассчитывать на существование классической звуковой плоскости, предсказанной для идеализированных детонационных волн ЧЖ. Удивительно, что до сих пор проведено только два систематических эксперименталь-
Смесь	2H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	2H₃+O₅+3Ar	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +2,5O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +2,5O <sub>2</sub> +10,5Ar
Начальное давле- ние, мм рт. ст.	530	610	230	610
<i>х</i> <sub>h</sub> , ММ	8,32	6,84	7,00	7,5
<i>L</i> <sub>c</sub> , мм	2,4	1,9	0,7	1,5
xh/Lc	3,8	3,6	10	5

Таблица 3.2. Толщина x<sub>h</sub> детонационных волн в различных смесях [96]

ных исследования мест расположения зон разрежения [96, 97]. В первой работе использовалась детонационная труба с тонкими стенками, позволяющая следить распространением за волны разрежения, возникающей при разрушении трубы, и определить место, где течение становится сверхзвуковым [96]. В табл. 3.2 приведены результаты измерения толщины фронта и ее отношение к длине ячейки для ряда смесей при давлениях, заметно меньших атмосферного. Опираясь на эти данные, можно ориентировочно предположить, что расстояние, отделяющее передний фронт от зоны реакции, не превышает 10 L. Кроме того, было высказано предположение, не лишенное некоторых оснований, что уменьшение амплитуды поперечных волн в потоке за передним фронтом можно использовать для получения данных о месте расположения поверхностей, на которых впервые достигается звуковая скорость. На рис. 3.9 приведены соответствующие экспериментальные результаты для смесей 2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> и 3C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+7O<sub>2</sub>, которые позволяют заключить, что поперечные волны затухают на расстояниях, составляющих от 2 до 4 L<sub>c</sub>. Это соответствует результатам, приведенным в табл. 3.2 [97]. На рис. 3.10 показана осциллограмма давления, полученная с высоким разрешением по времени для смеси 2C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+7O<sub>2</sub>. Ясно видно уменьшение амплитуды поперечных фронтов на последующих стадиях процесса. Отметим, что скорость понижения давления приблизительно через 40 мкс хорошо совпадает с теоретической величиной, рассчитанной в предположении идеального изэнтропического расширения.

Таким образом, зная размеры детонационной ячейки, можно приближенно оценить длительность пиков давления, генерируемых детонацией. Отношение  $L_c/S_c$  зависит от начального давления смеси и изменяется от приблизительно 2 при давлениях порядка 0,1 бар до 1,3—1,4 при начальном давлении 1 бар [98]. К сожалению, экспериментальные данные по зависимости размера детонационной ячейки от молекулярной природы топ-



Рис. 3.9. Уменьшение амплитуды поперечной волны в зависимости от пройденного расстояния [97]. 1 -смесь  $2H_2 + O_2$  при 100 мм рт. ст.; 2 - 6 -смесь  $3C_2H_2 + 7O_2$  при различных начальных давлениях.



Рис. 3.10. Экспериментальный профиль давления за детонационной волной в смеси  $2C_2H_2+7O_2$  и сопоставление с кривой, рассчитанной для идеального изэнтропического расширения [97].

лива, состава смеси и начального давления не столь обширны, как того хотелось бы. Следовые отпечатки, зафиксированные в случаях кислородных смесей водорода, ацетилена, этилена и метана как при наличии, так и в отсутствие добавок, уже рассматривались ранее [66, 67]. Более важное практическое значение имеют недавно полученные данные по следовым отпечаткам для воздушных смесей различных топлив, которые приведены в табл. З.3. Там же даны оценки показателя степени в формуле для зависимости длины ячейки от начального давления смеси. В общем случае длина ячейки изменяется приблизи-

	L <sub>c</sub> ,	lg L <sub>c</sub>	
Газовая смесь	измерено	получено экстраполя- цией	$n = \frac{1}{\lg p_0}$
Н2+воздух	$15,9\pm 2$		
$H_2 + 0.5O_2$		0,6	—1,35
СН₄+воздух		$500 \pm 80$	
$CH_4 + 2O_2$	4,5		-1,21
С2Н2+воздух	$13,6 \pm 1,6$		-0,88
$C_2H_2 + 2,5O_2$	0,3		-0,91
С2Н4+воздух	39 <u>+</u> 6		-0,50
$C_2H_4 + 3O_2$		1,0	-0,65
$C_2H_6 + воздух$	88 <u>-+</u> 14		—0,79
$C_2H_6 + 3,5O_2 + 10,5N_2$		52	<u> </u>
$C_2H_6 + 3,5O_2 + 7N_2$		15	-0,86
$C_2H_6 + 3,5O_2 + 3,5N_2$		7,1	-0,91
$C_2H_6 + 3,5O_2$		1,2	—1 <sup>1</sup> ,07
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> + воздух	$72 \pm 12$		-0,44
<i>н</i> -С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> +воздух		85	

Таблица 3.3. Длина детонационной ячейки и ее зависимость от начального давления в стехиометрических смесях различных топлив с воздухом, кислородом и азотом при начальном давлении 1 бар [98]

тельно обратно пропорционально начальному давлению смеси. Обычно чем выше устойчивость молекулы топлива по отношению к детонации, тем больше размеры ячейки. В разд. 3.5 даются некоторые рекомендации относительно применения полуэмпирических методов для оценки размеров ячейки на основе экспериментальных измерений периода индукции экзотермических реакций в ударных трубах. Эти методы вызывают особый интерес в случае таких смесей, для которых по различным причинам отсутствует иная, более доступная информация. Так, например, у топлив, обладающих повышенной устойчивостью к детонации, размеры ячейки столь велики. что прямые измерения обычно трудно выполнимы, и следовые отпечатки, оставляемые детонацией, правило, отличаются как сильной нерегулярностью. Дополнительные трудности в интерпретации следовых отпечатков могут быть вызваны присутствием «хлопающих» волн и существованием нерегулярной мелкой структуры, которая еще не объяснена. Наиболее скудны



71

Рис. 3.11. Сравнение результатов измерений различными авторами расстояния между поперечными фронтами при распространении детонации в этилено-воздушных смесях различного состава [99].

влиянии, которое сведения о оказывает на размеры ячейки стехиометрический коэффицисмесей углеводородных ент окислителем. Рис. топлив С 3.11демонстрирует очень сильную зависимость расстояния между поперечными волнами от состава смеси, наблюдаемую в бедных смесях этилена с воздухом [99]. Приведенная на этом рисунке кривая получена путем обработки методом наименьших квадратов совокупности экспериментальных данных различных авторов для этилено-воздушных смесей — системы, которая изучена, вероятно, наиболее подробно.

Так как размеры детонационной ячейки зависят от начального давления, степени разбавления и соотношения компонентов взрывчатой смеси, а также от химических

свойств самого топлива, то существует определенная опасность, что рекомендации, предлагаемые для оценки длительности пика давления, окажутся слишком упрощенными. Для кислородных смесей, не очень далеких от стехиометрии, при начальных давлениях вблизи атмосферного типичные расстояния между поперечными волнами составляют 1—10 мм. Для стехиометрических смесей с воздухом они возрастают более чем в 10 раз. Для смесей, близких к бедному пределу детонации, эти расстояния могут возрасти еще приблизительно в 10 раз. Таким образом, следует ожидать огромного расхождения В форме кривых давление -- время для бедных воздушных смесей, которые с наибольшей вероятностью описывают ситуации при авариях на химических предприятиях, и для неразбавленных стехиометрических топливно-кислородных смесей, которые используются в экспериментальных исследованиях.

Если принять, что расстояние, необходимое для затухания волны, равно  $5S_c$  и что средняя скорость фронта вдоль оси трубы равна скорости детонации ЧЖ, которая достигает 3 км/с в случае стехиометрических смесей с кислородом, то типичная длительность пика давления будет лежать в интервале 1-10 мкс. Средняя скорость передней волны в воздушных смесях меньше приблизительно в два раза, поэтому приход фронта волны разрежения в смесях, близких к стехиометрическим, будет происходить с задержкой по отношению к переднему фронту, лежащей в интервале 5-50 мкс. При условии, что соотношение между размерами ячейки и толщиной детонационного фронта не зависит от стехиометрического коэффициента смеси, длительность пика давления может достигать 500 мкс. Таким образом, следует с большой осторожностью подходить к возможности использования результатов экспериментальных исследований, посвященных разрушающему действию детона. ции (которые неизменно выполнялись на стехиометрических смесях), для предсказания действия детонации в бедных воздушных смесях. В последних, помимо существования сильно локализованных пиков давления, из-за увеличенной протяженности волны нагружение конструкций будет происходить скорее в квазистатическом, чем в импульсном режиме. И хотя не проводились систематические исследования размеров ячейки и толщины фронтов для двухфазных и саморазлагающихся систем, известно, что индукционные зоны в этих системах гораздо протяженнее, чем в гомогенных смесях. Аналогичные замечания можно отнести и к разрушительному действию детонации в этих системах.

## 3.5. Теоретический анализ многоголовых фронтов

Для того чтобы приближенно оценить расстояние между поперечными волнами, можно с помощью модифицированной модели ЗНД рассчитать время задержки т за волной Маха, бегущей вдоль переднего фронта. Используя средние характеристики течения за волнами Маха, можно перейти от периода индукции к длине индукционной зоны, которую в свою очередь можно эмпирически связать с длиной детонационной ячейки. Следует напомнить, что в модели ЗНД величина т определяется, согласно закону Аррениуса, следующим уравнением:  $\tau = \rho_m^a \exp(E/RT)$ , где  $\rho_m$  — начальная плотность среды, а — показатель степени, определяющий зависимость от плотности (-1<a<-0,5), Е-средний температурный коэффициент для стадии реакции, определяющей экзотермические процессы рекомбинации, Т — температура газа за волной Маха. Для того чтобы можно было применить экспериментальные данные по Е и п, легко получаемые с помощью ударных труб, необходимо выбрать температуру, наилучшим образом характеризующую течение за затухающими волнами Маха. Исходя из экспериментальных данных, можно предположить, что при детонации околопредельных смесей соответствующая средняя температура

(3.8)

лежит в интервале значений, отвечающих течению за ударными фронтами, которые характеризуются скоростями между  $1,5 M_{\rm ЧЖ}$  и  $M_{\rm ЧЖ}$ , а в случае легко детонирующих сред — в интервале значений, отвечающих скоростям между  $1,3 M_{\rm ЧЖ}$  и  $M_{\rm ЧЖ}$ ,

На этой стадии изложения целесообразно высказать следующие критические замечания. Нередко температурную зависимость периода индукции, измеренную при сравнительно невысоких температурах, экстраполируют на гораздо более высокие температуры, отвечающие течению за волнами Maxa в детонационной волне. Однако в столь широком температурном интервале можно ожидать существенного изменения температурного коэффициента суммарной скорости реакции. Кроме того, при проведении экспериментов в ударных трубах чаще всего используют смеси, сильно разбавленные аргоном, чтобы свести к минимуму тепловые эффекты предпламенных реакций. Аргон, по-видимому, является эффективным партнером при соударениях на стадиях процесса, когда проходят экзотермические реакции, причем его эффективность не слишком сильно зависит от температуры. Однако детонационноспособные смеси, которые образуются при утечке горючих газов и паров в атмосферу, скорее всего содержат значительные концентрации паров воды и углекислого газа, которые гораздо более эффективны при тройных соударениях, чем аргон, на стадии инициирования. Эти агенты легко могут вызвать значительное изменение температурного коэффициента при температурах, существующих в детонационных фронтах за волнами Маха, когда сами они (и углекислый газ, и вода) быстро разлагаются.

Ограниченность экспериментальных результатов о размерах детонационных ячеек вынуждает обращаться к более доступным данным о периоде индукции, которые получают либо из экспериментов в ударных трубах, либо из теоретического анализа на основе определенного химического механизма процесса [100—103]. Кроме того, в последнем методе часто применяется экстраполяция далеко за пределы температурного интервала, в котором была измерена температурная зависимость констант скоростей элементарных реакций. Длина зоны индукции определяется либо по формуле

$$L_i = \tau_i \overline{M}_s a_0(\rho_0/\overline{\rho_1}), \qquad (3.7)$$

либо из соотношения

$$L_i = \tau_i (\overline{D} - \overline{u}_1),$$

где  $a_0$  — скорость звука в нереагирующей среде,  $\overline{M}_s a_0 = \overline{D}$  средняя скорость волны Маха,  $\overline{\rho_1}/\rho_0$  — средний скачок плотно-



Рис. 3.12. Влияние коэффициента избытка горючего на теоретическую длину зоны индукции в воздушных смесях [100].

сти в волне Маха и  $\overline{u}_1$  — средняя скорость течения за фронтом. Предполагая, что предшествующие результаты, устанавливающие связь между  $L_i$  и  $L_c$ , можно экстраполировать на всю рассматриваемую совокупность начальных давлений, топлив и составов смеси, получим

$$50L_i \leq L_c \leq 100L_i.$$

(3.9)

На рис. 3.12 приведены результаты, полученные Вестбруком [100], который исследовал влияние состава смеси, выраженного с помощью коэффициента избытка горючего (весового отношения горючего к окислителю в смеси, деленного на такое же отношение в стехиометрической смеси), на длину зоны индукции для различных углеводородов в смесях с воздухом в основном при начальном давлении 1 бар. Отметим, что поведение бедных смесей хорошо моделируется этилено-воздушной смесью, которая, как указывалось выше, демонстрирует резкое увеличение L<sub>i</sub> (и, следовательно, расстояния между поперечными волнами) при уменьшении концентрации горючего. Тщательно разработанная кинетическая схема, включающая 87 элементарных реакций, использовалась для моделирования кинетики процессов, протекающих за индукционный период. В табл. 3.4 приведены длины ячеек, рассчитанные теоретически и измеренные для стехиометрических смесей некоторых топлив с кислородом и воздухом. Принимая во внимание

	Длина ячейки, мм				
Смесь	расчетная	измерениая			
$CH_4 + 2O_2$	7,5—15	4,5			
СН <sub>4</sub> +воздух	1500—3000	$500 \pm 80$			
$C_2H_2 + 2,5O_2$	0,3—0,6	0,3			
С <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> +воздух	15—30	13,6±1,6			
$C_2H_6 + 3,5O_2$	2,5-5,0	1,2			
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> +воздух	250—500	88 <u>+</u> 14			
$C_2H_4 + 3O_2$	1,5-3,0	1,0			
С2Н4+воздух	100—200	$39 \pm 6$			

Таблица 3.4. Расчетные и измеренные длины ячейки для стехиометрических смесей углеводородов с кислородом и воздухом [100]

ограниченный объем исходных кинетических данных и возможность ошибок в них (на которых основаны теоретические расчеты), можно заключить, что соотношение  $L_c = 50 L_i$  удовлетьорительно выполняется для смесей углеводородных топлив С кислородом. Для воздушных смесей лучшее согласие достигается, если использовать меньший численный коэффициент, равный, скажем, 15, за исключением ацетилена. В целом согласие между измеренными значениями и значениями, полученными путем теоретических расчетов, дополненных полуэмпирическим соотношением, позволяет относиться с оптимизмом к попыткам применения реальных кинетических схем для прогнозирования влияния стехиометрического коэффициента на размеры ячеек. Следует, однако, отметить, что при расчете средней эффективной температуры за передним фронтом использовалась CKOрость детонации ЧЖ. Возможность более высоких скоростей в бедных смесях может существенно изменить результаты расчетов. Дополнительное подтверждение универсальной применимости критерия 2 L<sub>c</sub>  $\leq x_h \leq 10 L_c$  получено при использовании этого критерия для задачи о дифракции детонационной волны при трубы, где также были ступенчатом расширении получены удовлетворительные результаты.

Значительная часть химической энергии, поддерживающей детонационный фронт (скажем, не менее 25%), выделяется за поперечными волнами [94, 104]. Таким образом, проведение аналогичного анализа для зон индукции за поперечными фронтами способствовало бы повышению надежности экстраполяции имеющихся данных на различные системы. Однако некоторые причины заставляют сомневаться в осуществимости этого. К ним, в частности, относится возможность предпламенных реакций, определяющих состояние газа за участками переднего фронта без горения. Следует отметить, что указанный эффект составляет отличительную черту задержек воспламенения для углеводородов проявляющих склонность к «стуку», когда воспламенение осуществляется в результате комбинированного действия плоских падающей и отраженной ударных волн [105]. Кроме того, газ на различных участках ударных волн будет нагреваться и сжиматься до существенно различающихся температур и давлений. Различными будут и времена прихода поперечных фронтов. Совершенно невероятно, что, применяя средние скорости звука и скорости частиц, можно удовлетворительно описать столь сложное поле течений. Тем не менее легко удается оценить затухание «хвостовой» части поперечной волны, превращающейся в акустический фронт, и прекращение горения в зоне реакции. На эти участки фронтов поступает газ, сжатый и нагретый до низких температур и давлений.

На сегодняшний день наиболее совершенная теория, позволяющая рассчитать расстояние между поперечными фронтами, нашла применение лишь для оценки влияния на его величину степени разбавления аргоном и начального давления в стехиометрических водородно-кислородных смесях. Эта теория очень сложна и требует знания точных химико-кинетических данных для полной схемы реакций, включая стадию рекомбинации, в которой в основном происходит выделение энергии. Хотя для реакций инициирования, протекающих на стадии индукции, суммарные кинетические данные имеются (или MOгут быть рассчитаны) для большого количества смесей различных углеводородов и окислителей [100], для стадии рекомбинации аналогичное утверждение несправедливо. Тем не менее способность теории предсказывать влияние начального давления смеси и скорости переднего фронта на расстояние между поперечными волнами заслуживает внимания. Следуя ранним исследованиям усиления акустических теоретическим BO3MVщений в экзотермически реагирующих средах [106-109], Бартел [80, 110] разработал метод, позволяющий описать распространение акустических волн в поле течений за передним ударным фронтом одномерной детонационной волны. Расчеты, выполненные Бартелом, показали, что акустический фронт становится зигзагообразным, причем расстояние между соседними гребнями было интерпретировано как расстояние между поперечными волнами. На рис. 3.13 приведены результаты теоретических расчетов, выполненных для смесей 2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+ +zAr, и измеренные расстояния между поперечными волнами. Теория хорошо описывает влияние начального давления смеси и степени разбавления z на расстояние между поперечными волнами. Как и ожидалось, исходя из наблюдений за измене-



Рис. 3.13. Сравнение расчетных (линии) и измеренных (кружки) расстояний между поперечными волнами в смеси 2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+zAr [80].

нием скорости переднего фронта по длине ячейки, степень пересжатия  $\alpha = M_s/M_{\rm ЧЖ}$ , при которой достигается наилучшее согласие между теорией и экспериментом, лежит в интервале от 1,05 до 1,2 и тем ближе к нижней границе, чем меньше степень разбавления смеси.

Модель Бартела [110] допускает некоторые упрощения. В результате [111] удается существенно расширить область применения модели и показать, что расстояние между поперечными волнами сравнительно малочувствительно к распределению энерговыделения в зоне реакции. Это позволяет ограничить число входных параметров задачи и свести их к разме-

#### Структура детонационных фронтов

рам зон индукции и зон реакции и отношению удельных теплоемкостей продуктов детонации. Для сред, в которых зоны реакции гораздо тоньше зон индукции, как это имеет место, например, при начальных давлениях около 1 бар, возможны дальнейшие упрощения. Расчеты, выполненные на основе этой, сравнительно простой, модели, позволили правильно предсказать ход зависимости расстояния между поперечными волнами от начального давления, степени пересжатия и степени разбавления смеси аргоном, которая наблюдается в стехиометрической водородно-кислородной смеси, хотя величина самого расстояния оказалась меньше действительного почти в 10 раз. Удивительно, что, несмотря на адекватность описания и простоту таких моделей, они не нашли более широкого применения.

### 3.6. Заключительные замечания

Прежде чем повторить вывод о связи структуры детонационного фронта и разрушительной способности детонации, следует объяснить причины продолжающегося применения концепций ЧЖ в главе, посвященной рассмотрению фронтов сложной структуры. Отчасти это вызвано преимуществами использования легкодоступных данных, среди которых скорость детонации ЧЖ вычисляется наиболее просто. Кроме того, следует иметь в виду, что скорость детонации ЧЖ близка к средней осевой скорости переднего фронта в детонационной ячейке и, таким образом, позволяет удовлетворительно оценить средние параметры многофронтовых детонационных волн, составляющих основной массив экспериментальных данных. Тем не менее существуют аргументы, вынуждающие вводить различные поправки к одномерным теориям, с тем чтобы учитывать эффекты, связанные с многомерной природой детонации, при анализе реакции ограничивающих оболочек. Так, например, роль структуры фронта, как правило, проявляется более отчетливо в случае бедных смесей, образование которых чаще всего ведет к авариям на производстве. Кроме того, разумно предположить, что аналогичный подход можно применить к саморазлагающимся топливам, способным детонировать в отсутствие окислителей, причем предсказания, основанные на одномерных теориях, потребуют максимальной коррекции при давлениях, превышающих критический уровень. Полезно суммировать отклонения основных параметров детонационных фронтов, предсказываемых одномерной теорией для околопредельных смесей. Более подробно этот вопрос обсуждается в гл. 6. Здесь мы рассмотрим диапазон изменений максимального локального давления в случае трубы постоянного сечения.

Выше были отмечены механизмы, вследствие которых локальные давления, возникающие в реальных детонационных фронтах сложной структуры, могут значительно превышать давления, предсказываемые одномерной теорией. Наибольший эффект наблюдается в тех фазах галопирующей детонации, где передний фронт распространяется со скоростью, гораздо большей скорости детонации ЧЖ. Другой пример — повышение давления в зоне реакции за второй тройной точкой, которая, согласно наблюдениям, появляется в некоторых смесях при спиновой детонации. При распространении детонационных волн в околопредельных средах следовые отпечатки обнаруживают тонкую структуру [98], связанную с неудачными попытками самовосстановления затухающих волн. Хотя модель Бартела [110] показывает, что измельчение структуры обусловлено ростом амплитуды переднего фронта, трудно по фрагментам тонкой структуры получить точную оценку размеров ячейки и, следовательно, возникающих давлений. Кроме того, нет способа оценки вероятного местоположения областей вторичного воспламенения — в действительности этот процесс, по-видимому, имеет стохастическую природу. Пока слишком мало известно относительно влияния среды и оболочки на все эти явления, так что возможны только предварительные оценки условий их появления и вероятной амплитуды. Тем не менее следует признать совершенно невероятным, чтобы больше двух из указанных механизмов могли одновременно действовать при детонации конкретной смеси в прямых трубах с постоянным поперечным сечением. К примеру, повышенные давления могут генерироваться в зонах повторного воспламенения галопирующей детонационной волне, а также на той стадии ее распространения, когда передний фронт движется со скоростью, заметно превышающей скорость детонации ЧЖ. К счастью, в зоне повторного воспламенения газ сжимается и нагревается фронтом, который гораздо слабее обычного ударного фронта, распространяющегося со скоростью детонации ЧЖ. Поэтому максимальное давление, генерируемое в этой зоне, согласно представленному ниже анализу, не должно превышать давление в волне ЧЖ более чем в два — три раза. В действительности мало вероятно, что какой-либо из указанных процессов приводит к тому, что локальное давление превышает давление ЧЖ более чем в 3 раза.

Так как давление смеси, сжатой волной Маха, которая образует детонационную ячейку, равно давлению смеси, нагретой соседним затухающим фронтом и примыкающей поперечной волной, то можно предложить простой метод анализа, основанный на известных изменениях параметров переднего фронта в ячейке. Используя приведенное в гл. 2 соотношение, которое связывает амплитуду плоского ударного фронта, распространяющегося в нереагирующей среде, с числом Маха,

$$p_2/p_1 = [2\gamma M_s^2 - (\gamma - 1)]/(\gamma + 1),$$
 (2.7)

и полагая, что в исходной точке детонационной ячейки для смесей, близких к бедным пределам,  $M_s/M_{\rm ЧЖ}=1,5$  при  $\gamma=1,4$ , получим, что локальное давление может приблизительно в два раза превышать расчетное давление в детонационной волне ЧЖ. Для смесей, достаточно далеких до предела, имеем  $M_s/M_{\rm ЧЖ}=1,3$ , и поэтому отношение максимального давления к давлению в волне ЧЖ будет меньше чем 2. Наименьшее локальное давление наблюдается в конце ячейки, где отношение  $M_s/M_{\rm ЧЖ}$  снижается приблизительно до 0,6 и составляет около 1/3 давления в волне ЧЖ, что свидетельствует о широком диапазоне изменения локальных давлений.

Нам не известны какие-либо систематические исследования аномально высоких давлений за детонационными волнами в двухфазных средах. Однако вероятное увеличение толщины волны, обусловленное обычно более длительными задержками воспламенения частиц и капель, означает, что появление зон высокого давления, связанных с восстановлением фронтов, может быть более общим свойством, чем в гомогенных средах.

# 4 Детонационноспособные среды

### 4.1. Общие замечания

Следует подчеркнуть, что уже на раннем этапе исследований перечень детонационноспособных попытки создать полный сред натолкнулись на серьезные трудности. Так, например, потенциальная опасность того или иного вещества нередко выяснялась лишь после аварийного взрыва, причем BO многих случаях оказывалось невозможно доказать, что разрушения вызваны детонацией. Более того, если в нормальном режиме реактор работает при повышенных давлениях и температурах, то очень часто не удается установить связь между исходной и взорвавшейся смесью. В этом отношении важную роль могут играть такие соединения, как перекиси и гидроперекиси, которые образуются в холодных пламенах, распространяющихся в смесях углеводородных топлив с кислородом, и способны легко разлагаться с образованием активных радикалов; налитаких веществ может привести к существенному изменечие нию пределов детонации. Таким образом, какие бы усилия ни предпринимались, чтобы создать исчерпывающий перечень детонационноспособных сред, он, без сомнения, будет неполным, особенно за счет смесей, содержащих малые количества активных примесей.

Экспериментальные трудности, связанные с созданием больших объемов газовых смесей постоянного состава, а также требования, налагаемые на энергетические характеристики источников инициирования, сильно ограничивают исследования детонационной способности сред в частично или полностью неограниченных объемах. Поэтому необходимо рассмотреть возможность экстраполяции экспериментальных данных по детонационным волнам в замкнутых объемах. С этой целью в разд. 4.2 обсуждается роль оболочки при инициировании детонации.

Помимо взрывоопасных смесей углеводородных топлив С окислителями существуют газы и пары, которые способны поддерживать детонацию самостоятельно, т. е. в отсутствие окислителя. Наиболее яркие представители ЭТОГО класса ацетилен и озон — широко применяемые в технике вещества. Эти и подобные им вещества рассматриваются В разд. 4.3; следует особо отметить наблюдаемое для чистого ацетилена увеличение предела по давлению на два — три порядка по сравнению со смесью ацетилен — окислитель.

Для оценки пределов детонации часто приходится использовать известные из эксперимента или рассчитанные теоретически данные по воспламеняемости смеси. Типичный пример смеси двух и более топлив с окислителем. В разд. 4.4 проводится сравнительный анализ данных по пределам детонации для замкнутых и неограниченных объемов и пределам воспламенения смесей различных топлив с воздухом и кислородом. Однако ни пределы воспламенения, ни пределы детонации не определяются однозначно, так как зависят от способа измерений. Наблюдается небольшая, но вполне измеримая разность между пределами воспламенения в зависимости от направления распространения пламени вверх или вниз по трубе. Пределы детонации также зависят от направления ее распространения, диаметра трубы, свойств источника инициирования и стенок трубы и т. д. Поэтому результаты измерений следует применять с известной осторожностью.

Существует очевидная потребность в методах, позволяющих прогнозировать пределы детонации и экстраполировать данные, полученные для топлив с молекулами простой структуры, на топлива с более сложными родственными молекулами. Один из таких методов — метод оценки пределов детонации, основанный на зависимости длины преддетонационного участка состава смеси [112], — подробно рассмотрен в гл. 5. Альтернативный метод, основанный на измерениях дефекта скорости детонации при уменьшении диаметра трубы, предложен в работе [26]. Однако ограниченность экспериментальной информации и необходимость получать недостающие данные приводят к тому, что указанные методы оказываются столь же трудоемкими, как и прямое измерение пределов детонации с помощью соответствующего универсального метода. В каче-стве последнего в разд. 4.5 рассмотрен метод, который был применен в работе [113] к смесям предельных и непредельных углеводородов с кислородом. В разд. 4.6—4.8 рассматриваются ограниченные экспериментальные данные по детонационным волнам в смесях топлив с другими окислителями, а также данные по влиянию, которое оказывают на детонационную способность разбавление инертными газами и изменение начальных давления и температуры.

Можно возбудить детонацию в гетерогенной среде, в которой первоначально отсутствует заранее приготовленный аэрозоль или пылевзвесь. Например, сильная взрывная волна, образующаяся при срабатывании мощного источника воспламенения, может вызвать течение газа со скоростью, достаточной, чтобы сорвать со стенок трубопровода имеющиеся на них пылевые отложения и создать горючую взвесь [114]. Такой процесс особенно часто приводит к взрывам в шахтных галереях [115]. В разд. 4.9 рассматривается детонационная способность облаков пыли и капельных взвесей, а также те свойства, которые отличают детонацию этих сред от детонации гомогенных газовых смесей.

# 4.2. Детонационные волны в замкнутых и неограниченных объемах

Детонационные волны в замкнутых объемах не только более подробно изучены по сравнению с детонационными волнами в неограниченных объемах, но и представляют такой тип процесса, который наиболее часто и легко реализуется на практике. Это обусловлено действием стенок, которое приводит Κ двум до некоторой степени противоположным эффектам. Первый связан со способностью стенок генерировать турбулентность в потоке перед пламенем, что ускоряет переход горения в детонацию. Пламя, распространяющееся по детонационноспособной смеси, заполняющей трубопровод, легко ускоряется, достигая скорости звука, после чего в смеси перед пламенем образуется ударная волна. Начальная скорость пламени является функцией произведения скорости ламинарного горения S<sub>u</sub> (типичное значение которой составляет порядка 1 м/с) на степень расширения є, равную отношению плотности реагентов к плотности продуктов (как правило, выполняется соотношение 5≤ε≤12). Ускорение пламени, начинающееся с этих умеренных скоростей, обусловлено взаимным действием турбулентности, генерируемой самим пламенем в продуктах горения, турбулентности, создаваемой в движущемся потоке нереагирующей смеси. В результате происходит увеличение площади поверхности пламени за счет искривления его фронта и переход к турбулентному горению, скорость которого приблизительно на порядок величины превышает скорость ламинарного горения. Совместное действие указанных факторов приводит к формированию перед пламенем ударного скачка, который образуется на расстоянии около 50-60 диаметров трубы OT источника инициирования. Окончательный переход в детонацию происходит на расстоянии около 100 диаметров трубы.

Однако турбулентность, генерируемая стенками, не только ускоряет начальные стадии процесса возбуждения детонации. Она может вызвать уменьшение скорости установившегося фронта. Этот эффект особенно четко проявляется при распространении детонационных волн в трубах, в которых была предварительно создана искусственная однородная шероховатость в виде выступов, высота которых равна 1/10 или менее трубы. диаметра Наиболее известный пример такого рода — спиральная проволока, прижатая внутренней по-Κ верхности трубы, которая наспиралью Щелкина. зывается Эта проволока особенно эффективно уменьшает расстояние, на котором формируется волна, детонационная далее распространяющаяся с постоянной скоростью. Спираль Щелкина приводит также K уменьшению измеряемой скорости детонации до значений, существенно которые ниже теоретически рассчитанной скорости одномерного детонационного фронта. Так, наприм ер, в смесях, достаточно дале



Рис. 4.1. Скорости детонации в смесях  $C_3H_8+5O_2+zN_2$  при наличии и в отсутствие спирали Щелкина [116]. Кривая I -труба с гладкими стенками; 2 -спираль Щелкина с шагом 20 мм, 3 спираль Щелкина с шагом 4 мм.

от пределов, скорость детонации в трубах с регулярной шероховатостью может быть уменьшена до значений, составляющих лишь половину скорости детонации в гладких трубах, которая, как мы видели выше, достаточно точно предсказывается теорией ЧЖ [уравнения (2.16) и (2.17), рис. 4.1] [116]. Но это означает, что почти 3/4 химической энергии может диссипироваться из-за турбулентности, генерируемой на стенках. Таким образом, можно предположить, что пиковые давления, создаваемые детонационными волнами внутри трубопроводов с рифлеными стенками, должны быть значительно ниже, чем аналогичные давления в гладкостенных трубах. Конечно, не следует думать, что применение шероховатых стенок можно рекомендовать в качестве средства, ослабляющего разрушительное действие детонации; верно другое: эффекты, связанные с резко выраженной шероховатостью стенок, следует учитывать при экспертизах результатов аварий в тех случаях, когда разрушения оказываются меньшими, чем можно было бы ожидать, ориентируясь на параметры детонационной волны ЧЖ.

Если объем детонирующей смеси частично ограничен, то могут возникать цилиндрически-симметричные расходящиеся волны. Рассмотрим, например, взрывчатую смесь, заключенную между двумя параллельными пластинами и поджигаемую электрическим источником, подключенным к этим пластинам. Напряжение, необходимое, чтобы пробить газовый промежуток

между пластинами, зависит от состава и начального давления взрывчатой смеси и расстояния между пластинами. Для типич-ных смесей при начальном давлении 1 бар напряжение пробоя. приблизительно равно 1 кВ/мм. Следовательно, чтобы произошел пробой зазоров, характерных для химических установок, требуется очень высокое напряжение, достигающее 100 кВ. Поэтому цилиндрические расходящиеся детонационные волны обычно бывают связаны с линейными молниеподобными разрядами. Типичный пример — очистка с помощью водяных струй цистерн нефтеналивных танкеров без предварительной нейтрализации, когда статическое напряжение, обусловленное зарядами капель, может привести к молниеподобному разряду. Аналогичные условия могут возникать при проведении очистных работ в цистернах наземных нефтехранилищ. Инициирование цилиндрических расходящихся детонационных волн с помощью удлиненных зарядов твердых взрывчатых веществ или вытянутых пламен мало вероятно. Следовательно, на практике такие волны реализуются редко. Частично по этой причине, а частично вследствие того, что при выходе за пределы ограничивающей оболочки цилиндрические волны будут трансформироваться в сферические, цилиндрические расходящиеся фронты детально не рассматривались.

Учащающиеся случаи крупных утечек горючих газов И взрывы образовавшихся в результате газовых облаков, котомогут приводить к обширным разрушениям [117], стирые мулировали многочисленные исследования по инициированию сферических детонационных фронтов. Так, помимо классического исследования, выполненного Зельдовичем с сотр. [118], заслуживают внимания более поздние работы [119-133]. Авторы многих из этих работ пытались установить пределы детонации для топливно-воздушных смесей, в частности для топлив типа метана, смеси которого с трудом детонируют даже в условиях замкнутого объема. Чтобы уменьшить до минимума энергию, необходимую для возбуждения сферических детонационных волн в смесях с такими топливами, эксперименты чаще всего проводились с варьированием степени разбавления смеси азотом (топливо +  $yO_2 + zN_2$ ), и полученные результаты экстраполировались на концентрации, отвечающие содержанию азота в воздухе. В большинстве работ применялись очень мощные источники инициирования, такие, как заряды конденсированных взрывчатых веществ большой массы. трудностей, связанных с созданием больших объемов Из-за смесей однородного состава, опыты чаще всего проводились в ограничивающих оболочках, изготовленных, например, ИЗ полимерных материалов. Ввиду возможности отражения волн давления от таких оболочек или от поверхности Земли, а также вследствие использования мощных источников инициирования, доверительные интервалы для измеренных пределов и скоростей детонации в случае сферических волн шире, чем при детонации в замкнутом объеме.

Указанных недостатков практически лишены результаты, полученные при свободном расширении плоского детонационного фронта, проходящего через участок трубы с резким увеличением площади поперечного сечения, когда по обе стороны сопла имеется одна и та же взрывчатая смесь [3, 18]. Если диаметр выходного участка трубы больше некоторого критического значения, зависящего от свойств взрывчатой смеси, то вниз по течению от сопла образуется полусферическая расходящаяся детонационная волна. При условии, что стенки, параллельные оси и расположенные со стороны расширяющейся части сопла, удалены от сопла на достаточно большое расстояние, при котором отраженная волна возвратится обратно на ось симметрии не раньше, чем детонационная волна преодолеет расстояние, равное 10 или более критических диаметров, удается надежно измерить пределы детонации и радиальные скорости детонационного фронта.

Следует подчеркнуть, что применительно к случайным утечкам и выбросам горючего газа концепция сферически-симметричного распространения является значительной идеализацией процесса. Эта концепция основана на предположении, что локальные неоднородности в газовом облаке либо полностью отсутствуют, либо имеются в виде «карманов» достаточно малого размера, которые способны вызвать лишь незначительные возмущения локальной скорости фронта. Кроме того, указанная концепция налагает ограничение на источник инициирования, который должен быть либо точечным, либо сферическим. В последнем случае энергия, подводимая к газу, должна быть однородно распределена по поверхности источника, с тем чтобы предотвратить локальную несферичность волны вблизи источника. И хотя экспериментаторы предпринимают значительные усилия, чтобы обеспечить условия, необходимые для сферического распространения волны, чаще всего эти усилия не приводят к успеху на ранних стадиях детонации. Таким образом, важно учитывать возможность асимметрии при развитии крупномасштабной детонации.

# 4.3. Газы и пары, способные детонировать в отсутствие окислителя

Широко известна опасность, которую представляет детонация в гомогенных смесях топлив с окислителем. Однако существуют газы и пары, разлагающиеся экзотермически со скоростями, достаточно высокими, чтобы поддержать детонацию в отсутст-

вие окислителя. Перечни таких соединений можно найти в монографии Стала [12] и справочном пособии Бредерика [134]. Взрывной потенциал многих из них стал ясен только после аварийных взрывов, так как проведение экспериментальных исследований по детонации во всем диапазоне эксплуатационных условий требует длительного времени. Таким образом, маловероятно, чтобы существующие перечни детонационноспособных газов и паров были исчерпывающими.

Принимая во внимание объемы производства и перевозок, к наиболее важным детонационноспособным газам и парам следует отнести газообразный ацетилен [135-138], этилен при давлениях свыше 7 МН/м<sup>2</sup> [12], озон [139] и пары перекиси водорода [140]. Проблемам, возникающим при производстве, транспортировке и применении ацетилена в химическом синтезе было уделено наибольшее внимание исследователей [135, 141]. Детонационные свойства, включая скорость детонации и пределы детонации по давлению, изучались в азотистоводородной кислоте (HN<sub>3</sub>) [142, 143], хлоразиде (ClN<sub>3</sub>) [142, 144], частично в бромазиде (BrN<sub>3</sub>) [145], двуокиси хлора [146] и окиси азота [147]. Остальные газы и пары проявляют детонационноспособность лишь в особых условиях. К их числу относятся диазометан [148], окись этилена [149-153] (но не окись пропилена! [152]), по-видимому, бутадиен [154-156], дициан и бромистый пропаргил [12, 134], винилацетилен [134] и, какой-то мере, гидриды бора [134]. Учитывая общие законотермического разложения производных мерности ацетилена, таких, как диацетилен [157, 158], можно предположить, что ацетиленовые углеводороды также будут обладать детонационной способностью. Таким образом, следует учитывать возможность детонации всех соединений, разлагающихся с выделением тепла. Однако необходимо подчеркнуть, что достоверные случаи детонации саморазлагающихся топлив отсутствие В ограничивающих оболочек не зарегистрированы.

В табл. 4.1 приведены экспериментальные данные по скоростям дегонации с учетом потерь на стенках (Д<sub>∞</sub>) и начальные давления, при которых проводились измерения, для ряда саморазлагающихся топлив. В эту же таблицу включены экспериментальные значения пределов детонации по давлению (pe). Интересно отметить, что озон и перекись водорода обладают очень близкими детонационными свойствами, тогда как внешне в химическом отношении  $HN_3$ соединения родственные CIN<sub>3</sub> демонстрируют значительное различие. И наконец, следует затронуть вопрос о верхнем концентрационном пределе детонации в смесях саморазлагающихся топлив с окислителем. Если начальное парциальное давление топлива выше предела по давлению, то появляется возможность плавного перехода от

Таблица	a 4.1.	Экспериментальные	данные	по	детонационным	свойствам
экзотер	мичесн	ки-разлагающихся га	30B			

Газ Скорость детона- ции, приведенная к бесконечно боль- шому диаметру, $D_{\infty}$ , км/с		Начальное давление, при котором изме- рялась скорость детонации, Н/м <sup>2</sup>	Давление на преде- ле детонации р <sub>е</sub> , Н/м <sup>2</sup>	
100% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,92	8,1·10 <sup>5</sup>	$\sim 1,5 \cdot 10^{5^{a}}$	
90% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +10% O <sub>2</sub>	1,82	<2,7.104	$2 \cdot 10^3 < p_e < 2,7 \cdot 10^3$	
100% HN <sub>3</sub>	2,60	6,7·10 <sup>2</sup>	$\sim 1,3 \cdot 10^2$	
100% CIN3	2,30	2,0·10 <sup>3</sup>	<7	
92,3% O <sub>3</sub> +7,7% O <sub>2</sub>	1,82	2,13.104	<b>~</b> 1,3·10³	

<sup>а)</sup>Имеются данные, позволяющие предположить, что предел детонации по давлению может быть еще ниже, если использовать мощные источники инициирования. Соответственно может быть ниже и скорость детонации.

детонационных волн, в которых происходит реакция окисления, к детонационным волнам, существующим вследствие разложения топлива, содержащегося в повышенных концентрациях. Следовательно, верхний предел может отсутствовать. Аналогичная ситуация может быть реализована и для нижнего предела, если озон или пары перекиси водорода выступают в качестве окислителя.

#### 4.4. Сравнение пределов распространения детонации в замкнутом и неограниченном объемах с пределами воспламенения для смесей углеводородных топлив с кислородом и воздухом

Для получения пламен помимо углеводородов можно использовать многие другие горючие вещества. Забетакис [159] придовольно полные сведения относительно водит пределов воспламенения и минимальных температур самовоспламенения смесей этих веществ с воздухом. Однако что касается детонационных волн, то можно указать лишь несколько исследований, в условиях объема выполненных замкнутого на смесях, которые содержали горючие вещества, не относящиеся к классу углеводородов. Исключения составляют лишь аммиак [160, 161], дициан [162—164], сероуглерод [19] и тетраметилсилан [165]. Информация относительно сферических детонационных волн еще более скудна, и единственный надежный источник работа Карлсона [166], в которой сопоставляются пределы детонации для ряда углеводородов в смесях с кислородом. Однако к результатам этой работы следует относиться с осторожностью, так как эксперименты были выполнены в небольшой сферической бомбе диаметром около 30 см. Поэтому не исключается возможность искажения результатов из-за источника инициирования, создавшего пересжатые детонацион-ные волны. В этой связи, вероятно, следует обратить внимание на трудности, возникающие при определении пределов детонации в неограниченных объемах. Чтобы гарантировать отсутствие влияния источника инициирования и неоднородности смеси, требуется создавать большие объемы смесей, однородных по составу. Например, чтобы измерить пределы распространения сферической детонации в легко детонирующих смесях, нужны оболочки диаметром до 1 м. Для смесей, отличающихся меньшей детонационной способностью, а также в случае таких топлив, как метан, диаметр оболочки следует в идеале увеличить раз в 5—10.

Учитывая указанные трудности, часто идут другим путем, используя пределы воспламенения для оценки вероятных пределов детонации. Этот подход применяют в случае топлив, для которых нет иных данных, а также в случае смесей, включающих два или более различных топлив. Он обычно дает завышенную (в целях безопасности) оценку интервала детонационных составов, при этом, однако, следует иметь в виду высказанные выше замечания относительно возможности расширения верхнего предела в случае саморазлагающихся топлив. Кроме того, есть данные, что в пламенах саморазложения ацетилена пределы воспламенения уже, чем пределы детонации [41].

В табл. 4.2 приведены последние данные по пределам воспламенения и детонации топлив, которые допускают непосредственное сопоставление [167]. В нее вошли результаты измерения пределов в замкнутом и неограниченном объемах для смесей топлив с кислородом и воздухом. При сопоставлении этих результатов, конечно, нельзя забывать, что указанные величины, как уже отмечалось в разд. 4.1, зависят от способа измерений. Рассматривая пределы воспламенения, можно обнаружить очевидные расхождения в опубликованных данных. Подмечена закономерность расширения пределов при замене воздуха кислородом. Типичный пример, подтверждающий эту закономерность, — нижние пределы для пропана и этилена в смесях с воздухом и кислородом (табл. 4.2). Как можно было ожидать, замена воздуха кислородом приводит к небольшим изменениям нижнего предела (см. соответствующие значения для предельных углеводородов). Напротив, верхние пределы для смесей с кислородом значительно увеличились. В целом изменения пределов детонации согласуются с изменениями

# Таблица 4.2. Пределы детонации (об.%) при взрыве в замкнутом и неограниченном объемах и пределы воспламенения (об.%) [167]

	Пределы детонации в замкнутом объеме			Пределы детонации в неограни- ченном объеме				Пределы воспламенения				
Топливо	кисло См	рюдные чеси	воздушн	ые смеси	кисло	родные теси	воздушн	ые смеси	кисло см	родные 1еси	воздуші	іые смеси
	нижний	верхний	нижний	верхний	вижний	верхний	нижний	верхний	нижний	верхний	нижний	верхний
$C_{2}H_{6}$ $C_{3}H_{8}$ $H - C_{4}H_{10}$	3,60 2,50 2,05	46,4 42,5 38,0	2,87 2,57 1,98	12,20 7,37 6,18	11,0 7,0	39,0 31,0	4,0 3,0 2,5	9,2 7,0 5,2	3,0	66,0	3,0 2,1 1,8	12,4 9,5 8,4
$C_{2}H_{4}$ $C_{3}H_{6}$ $C_{2}H_{2}$ $CH_{3}C \equiv CH$	4,10 2,50 2,90	60,0 50,0 88,8	3,32 3,55 4,20	2,85 14,70 10,40 50,0	9,2 6,7 6,7 5,7	51,0 37,0 68,0 49,0	3,5	8,5	2,9 2,1	80,0 53,0	0,95 2,7 2,4 2,5 1,7	36,0 11,0 80,0
Топливо МАРР <sup>а)</sup> Бензин <sup>б)</sup> СН <sub>3</sub> ОН С <sub>2</sub> Н₅ОН	9,50	64,5	$\sim 5,6$ 5,1	~9 4 9,8			2,9	10,1			6,7 3,3	36,0 19,0
$C_{2}H_{5}OC_{2}H_{5}$ $\mu\nu\kappa\Lambda-C_{3}H_{6}$ $\mu\nu\kappa\Lambda-C_{6}H_{12}$ $C_{6}H_{6}$	2,6 1,4 1,55	>40 29,0 36,0	2,8 1,60	4,5 5,5 <b>5</b>	4,7 6,7	29,0 39,0			2,0 2,5	82,0 60,0	1,9 2,4 0,57 1,3	36,0 10,4 7,8 7,9
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CHO H <sub>2</sub>	3,3 15,0	20,5 40,0 90,0	18,3	58,9	13,0	48,0			4,0	95,0	1,1 2,6 4,0 4,0	6,4 13,0 60,0 75,0

а) Топливо МАРР: 37,8% CH<sub>3</sub>C≡CH, 26,1% CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub>, 18% C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>, 10% *н*-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, 7,4% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

б) Macc. %.

93



Рис. 4.2. Концентрационные пределы распространения детонации в смесях топлив с кислородом и воздухом в условиях замкнутого объема. Р – предельные углеводороды; СР – циклопарафины; АК – ароматические углеводороды; АLС – спирты; О – непредельные углеводороды; Е – эфиры; К – кетоны.

пределов воспламенения, хотя для всех топлив, указанных в табл. 4.2, диапазон детонационноспособных составов лежит внутри пределов воспламенения как в смесях с кислородом, так и в смесях с воздухом. Кроме того, диапазон составов, способных к детонации, в случае неограниченного объема оказался более узким, чем в условиях замкнутого объема. При этом если нижний предел распространения детонации в замкнутом объеме почти не изменяется при замене воздуха кислоро-



Рис. 4.3. Концентрационные пределы распространения детонации в смесях топлив с кислородом и воздухом в условиях неограниченного объема. Р — предельные углеводороды; О — непредельные углеводороды; СР — циклопарафины; Е — эфиры.

дом, то в случае сферических детонационных волн аналогичный предел увеличивается примерно в два раза. Этот сдвиг компенсируется гораздо более высоким верхним пределом, который для сферических детонационных волн в смесях с кислородом в три и более раз превышает аналогичный предел в воздушных смесях. Однако следует проявлять известную осторожность при экстраполяции указанных коэффициентов на другие топлива, так как полученные результаты частично могут быть связаны с применением в случае воздушных смесей более мощных источников инициирования, что прежде всего должно отразиться на величине нижних пределов.

Результаты, приведенные в табл. 4.2, представлены на рис. 4.2 и 4.3 в более наглядной форме, позволяющей лать некоторые рекомендации относительно оценки детонационных пределов в случае, когда для данного углеводорода отсутст-вует необходимая информация. На рис. 4.2 (детонация в замкнутом объеме) и на рис. 4.3 (детонация в неограниченном объеме) приведены зависимости между отношениями топливо/воздух и топливо/кислород для смесей, способных к детонации, и соответствующими отношениями для стехиометрических смесей, вычисляемыми в пересчете на водяной пар и двуокись углерода в качестве конечных продуктов и обозначенными фst. Вертикальные линии со стрелками указывают интервал детонационноспособных смесей для каждого топлива, наклонные штриховые линии отвечают умеренно осторожной оценке верхнего и нижнего пределов детонационноспособных композиций. Графические зависимости можно представить в виде алгебраических формул, которые применительно к детонации в трубах для нижнего  $\varphi_l$  и верхнего  $\varphi_u$  пределов в случае смесей с кислородом имеют вид

 $\lg \varphi_l = 1,08 \lg \varphi_{st} - 0,84, \quad \lg \varphi_u = 1,06 \lg \varphi_{st} + 0,64.$  (4.1), (4.2)

и в случае смесей с воздухом —

 $\lg \varphi_t = 0.60 \lg \varphi_{st} - 0.78, \quad \lg \varphi_u = 1.13 \lg \varphi_{st} - 0.56.$  (4.3), (4.4)

Более скудные данные по пределам для сферической детонации удается достаточно хорошо представить двумя линиями, описывающими нижний и верхний пределы в смесях с воздухом и кислородом. Возможно, то, что нижние и верхние пределы для сферической детонации в неограниченном объеме, выраженные с помощью стехиометрического соотношения, почти не отличаются от соответствующих пределов детонации в замкнутом объеме для топливно-воздушных смесей, — случайное совпадение. Соответствующие уравнения имеют вид

$$\lg \varphi_l = 0.51 \lg \varphi_{st} - 0.81, \quad \lg \varphi_u = 1.17 \lg \varphi_{st} + 0.60. \tag{4.5}, (4.6)$$

Следует отметить, что в случае ацетилена верхний предел значительно превышает его значение, даваемое приведенными уравнениями как для замкнутого, так и для неограниченного объемов. Интересно, что в случае ацетилена нижний предел также оказался аномально низким по сравнению с тем, что дают приведенные формулы. Еще одно исключение составляют циклопарафины, у которых верхний предел для сферической детонации оказался выше, чем предсказывает эмпириче-



Рис. 4.4. График, демонстрирующий приближение верхнего предела для сферической детонации к стехиометрическому соотношению компонентов, вычисляемому в расчете на СО и H<sub>2</sub>O в качестве продуктов, в зависимости от стойкости топлива к детонации.

ское уравнение. В литературе отсутствуют какие-либо сведения относительно детонационной способности чистых циклопарафинов. Возможное объяснение указанного различия состоит в том, что взрывная волна, создаваемая сильным источником инициирования, вызывает частичную конверсию менее термостойких углеводородов в такие продукты, как ацетилен.

#### 4.5. Оценка пределов детонации с помощью гомологической гипотезы

В работе [168] была выдвинута идея о том, что при переходе к топливам, которые труднее детонируют, верхний предел детонации в топливно-кислородных смесях должен приближаться к стехиометрическому соотношению для ф<sub>s</sub>, вычисляемому в пересчете на водяной пар и окись углерода в качестве конечных продуктов. На рис. 4.4 этот эффект демонстрируется на примере сферической детонации в смесях различных топлив с кислородом в виде зависимости от минимальной энергии инициирования, которая использована в качестве меры стойкости топлива к детонации. Альтернативное объяснение сводится к тому, что верхний предел распространения детонации смесях углеводородов с кислородом обусловлен потерями энергии на образование сажи [113, 165]. Желательно, однако, иметь более простой подход, обеспечивающий возможность оценки верхнего и нижнего пределов. Соответствующая гипотеТаблица 4.3. Экспериментальные данные, подтверждающие гомологическую гипотезу нижнего и верхнего пределов детонации в смесях топлив с кислородом в условиях замкнутого объема [113]

	Нижни	ий предел	Верхний предел			
Топливо	содержание топлива, мольн. %	томологический коэффициент, мольн. %	содержание топлива, мольн. %	гомологический коэффициент, мольн. %		
CH₄	8,25	15,2	55,8	71,6		
$C_2H_6$	3,60	10,1	46,4	72,2		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,50	9,3	42,5	74,7		
н-C4H10	2,05	9,3	37,95	75,4		
$H-C_5H_{12}$	1,50	8,4	33,0	74,7		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4,1	7,88	41,2	74,0		
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2,5	7,14	50,0	75,0		

за для детонации различных углеводородов в смесях с кислородом в замкнутом объеме состоит в том, что исходная молекула углеводорода быстро разрушается в зоне ударно-волнового сжатия, предшествующей зоне реакции, с образованием одинаковых продуктов при одном и том же соотношении C: H: O независимо от структуры исходной молекулы [113]. Например, согласно этой гомологической гипотезе, любой предельный углеводород  $C_n H_{2n+2}$  эквивалентен смеси  $nCH_2 + H_2$ , а непредельный углеводород  $C_n H_{2n}$  аналогичен  $nCH_2$ .

В табл. 4.3 приведены исходные экспериментальные данные, полученные на смесях предельных и непредельных углеводородов с кислородом в условиях замкнутого объема и использованные для формулировки гомологической гипотезы. Из таблицы следует, что для указанных топлив максимальное знагомологического коэффициента, равного мольной доле чение (%) эквивалентного топлива в смеси, на верхнем пределе детонации не превышает 75,4%. Среднее значение для верхнего предела детонации равно 74%. Экстраполяция результатов, полученных для нижнего предела, представляется более проблематичной. Отчетливо проявляется тенденция, состоящая гомологического коэффициента при увеличении уменьшении молекулярного веса и при переходе от непредельных углеводородов к предельным.

Данные по нижним пределам распространения детонации в замкнутом объеме в кислородных смесях других топлив приведены в табл. 4.4. Так как эти данные взяты из разных источников и, кроме того, измеряемые пределы могут изменяться в зависимости от начального давления смеси, размеров и формы

Топливо	Ф <sub>1</sub> , мольн. %	Топливо	ф <sub>і</sub> , мольн. %	Топливо	ф <sub>і</sub> , мольн. %	
CH <sub>3</sub> Cl	10,1	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0,9	CO	40,0	
CH₂Cl	11,0	$C_6(CH_3)_6$	0,55	O <sub>3</sub>	9,0	
CHCl₃	18,0					
$C_2H_2Cl_2$	6,6	СН₃ОН	9,5			
$C_2C!_4$	12,5					
		С₄Н₄О (фуран)	2,6	$NH_3$	25,0	
$C_{10}H_{22}$	0,7					
$C_{16}H_{34}$	0,46	Si(CH₃)₄	1,8	H <sub>2</sub>	15,5	
$C_{10}H_{18}$	0,7			$C_2N_2$	36,7	

Таблица 4.4. Экспериментальные данные по нижним пределам распространения детонации в смесях различных топлив с кислородом в замкнутом объеме

поперечного сечения детонационной трубы, то их сопоставление, вообще говоря, не строго правомерно. На рис. 4.5 все результаты по нижним пределам распространения детонации в кислородных смесях парафинов, хлорзамещенных углеводородов и тетраметилсилана представлены в виде графика зависимости гомологического коэффициента от числа атомов углерода в молекуле топлива. Как видно из графика, для топлив, молекулы которых содержат более пяти атомов углерода, нижний предел детонации в пересчете на гомологический коэффициент приближается к предельной величине чуть больше 7%.

### 4.6. Детонация в смесях с окислителями, отличными от кислорода

Хотя существует много окислителей в виде газов и паров (галогены, озон, пары перекиси водорода, окислы азота и двуокись хлора), способных образовывать горючие смеси с разнообразными топливами, сведения относительно детонации таких смесей весьма ограниченны. Наиболее подробно исследована смесь водорода с хлором. Измеренная скорость детонации этой стехиометрической смеси в условиях замкнутого объема равна D<sub>c</sub>=1,73 км/с [169], а для сферически расходящегося фронта она составляет  $D_{\mu} = 1,47$  км/с [170]. Последняя величина существенно ниже скорости детонации ЧЖ (1,68 км/с). Левин и др. [171] приводят данные по изменению минимальной энергии, необходимой для инициирования сферической детонации в стехиометрических смесях хлора с водоро-



Рис. 4.5. Данные, использованные для формулировки гомологической гипотезы нижнего предела детонации в смесях топлив с кислородом в условиях замкнутого объема [113], *1* — предельные углеводороды, *2* — CH<sub>3</sub>Cl, *3* — CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *4* — Si (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

дом, в зависимости от начального давления. Скорости детонации и расстояния, на которых формируется детонация в смесях водорода с закисью азота в условиях замкнутого объема. измерены в работе [172]. Было обнаружено, что при увеличении давления смеси нижний предел уменьшается. Следует обратить внимание на аномально высокие давления, зарегистрированные в смесях аммиака с окислами азота при возбуждении детонации в замкнутом объеме, вблизи места, где впервые образуется детонационный фронт. Было установлено, что чистая газообразная окись азота при давлениях выше 1 бар способна поддерживать детонационную волну, распространяющуюся со скоростью около 2,1 км/с [147]. Следовательно, можно ожидать аномальных эффектов в бедных смесях с углеводородами. Пока систематические исследования пределов детонации по давлению и составу для упомянутых выше окислителей не проводились. В результате для оценки пределов детонации приходится вновь обращаться к данным по пределам воспламенения.

В работах Забетакиса [159] и Кауарда и Джоунза [173] есть сведения по пределам воспламенения для ряда топлив в смесях с несколькими окислителями. В табл. 4.5 даются пределы воспламенения для некоторых топлив, обладающих простой молекулярной структурой, в смесях с кислородом, хлором, закисью азота и окисью азота. Видно, что в целом пределы для смесей с перечисленными окислителями уже, чем в слу-

		Нижний предел				Верхний предел		
Топливо	O <sub>2</sub>	$Cl_2$	N <sub>2</sub> O	NO	O <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	NO
H <sub>2</sub>	4,0	4,1	3,0	6,6	95	89	84	66
NH3	15,0		2,2		79		72	
CH₄	5,1	5,6			60	70		
$C_2H_6$	3,0	6,1			66	58		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,9		1,9		80		40	
$C_3H_6$	2,1		1,4		53		29	
							l	

Таблица 4.5. Сравнение пределов воспламенения (мольная доля топлива, %) смесей ряда топлив с различными окислителями [159, 173]

чае смесей тех же топлив с кислородом. Очень мало известно о влиянии инертных разбавителей на пределы воспламенения в смесях с другими окислителями. Поэтому, принимая во внимание интересы конструкторов, вынужденных сталкиваться с такими смесями, необходимо систематизировать результаты экспериментальных измерений пределов воспламенения и детонации.

# 4.7. Влияние начальных давления и температуры на детонационную способность

Хотя известно несколько работ, посвященных изучению взаимосвязи между скоростью детонационной волны и начальными давлением и температурой среды (гл. 5), информация о непосредственном влиянии указанных параметров на детонационную способность весьма ограниченна. Имеющиеся результаты были получены главным образом при изучении связи начального давления саморазлагающихся топлив с минимальным диаметром трубопровода, в котором еще может распространяться детонация [135, 142-144]. На рис. 4.6 представлены результаты ряда исследований, выполненных на чистом ацетилене [174]. При начальных давлениях, отвечающих области выше прямой линии, детонация возможна в достаточно длинных трубопроводах; при начальных давлениях, отвечающих области ниже прямой, взрывная волна распространяется в виде волны дефлаграции независимо от длины трубопровода. Подобные рекомендации были использованы при сооружении во время второй мировой войны в Германии завода по производству ацетилена, который использовался для синтеза различных органических соединений [46]. Аналогичные рекомендации позволили обеспечить безаварийную работу промышленных предприятий.



Рис. 4.6. Влияние начального давления на критический диаметр трубы, необходимый для детонации чистого ацетилена [174].

Систематические исследования начальной температуры на детонационную способность таких газов, как ацетилен, не проводились. Следует отметить, что скорость разложения ацетилена [175], а также хлористоводородной кислоты И хлоразида [176] в присутствии поверхностей металлических становится очень высокой при температурах выше 250°C. Таким образом, любое исследетонационной дование способности, выполняемое при температурах, заметно больших 100°С, вероятнее всего, будет давать пределы детона-

ции смеси термичоски неустойчивого газа и продуктов его разложения.

Подобные рассуждения применимы к влиянию начальной температуры на пределы распространения детонации в смесях замкнутом топлив с окислителями в объеме. Температура самовоспламенения предельных углеводородов в воздухе уменьшается по мере увеличения молекулярного веса топлива от 540°С в случае метана до 200°С в случае н-нонана; дальнейшее снижение вплоть до 175 °С наблюдается для альдегидов, нитратов и эфиров [159]. Температура самовоспламенения сероуглерода составляет всего 90 °С. Таким образом, для большей части топлив эксперименты с изменением начальной температуры можно проводить лишь в очень ограниченном температурном диапазоне. В этом отношении особенно показательны сравнительные данные по возбуждению детонации за отраженными ударными волнами в смесях н-октана и изооктана с воздухом [105]. Было обнаружено, что детонация гораздо легче возбуждается в случае склонного «к стуку» н-октана вследствие изменения состояния смеси за падающей ударной волной, вызванного образованием из исходного углеводорода различных химически активных веществ.

Хотя имеющиеся данные относятся к ограниченному интервалу температур [177], можно сделать вывод, что в случае смесей водорода с кислородом повышение температуры на 50° вызывает сближение детонационных пределов при выполнении соотношения  $p \ge 1$  бар (p — начальное давление), причем нижний предел сдвигается в область более высоких парциальных давлений водорода, а верхний предел — в сторону более низких

	Начальное давление, бар						
_	1		10				
Смесь	Нижний предел	Верхний предел	Нижний предел	Верхний пр <b>е</b> дел			
H2—N2O H2 — воздух	25 19,3	60 58,9	20	60			

**Таблица 4.6.** Данные по влиянию давления на пределы детонации (содержание H<sub>2</sub>, %) в трубах [172]

парциальных давлений. Однако ограниченные результаты, полученные для смесей метана с кислородом при давлении 25 бар, указывают на расширение пределов при более высоких температурах. Хотя экстраполяция ограниченных данных представляет очевидную опасность, интересно отметить, что эти результаты, по-видимому, не коррелируют с влиянием температуры и давления на скорость горения. К примеру, скорость горения обычно возрастает при увеличении температуры смеси, а смеси, для которых характерны высокие скорости горения при атмосферном давлении (как в случае системы водород --кислород), обычно обладают и более высоким температурным коэффициентом скорости горения при повышенных давлениях, чем смеси с более низкими скоростями горения (такие, как метан — кислород). система

Те же трудности возникают при обобщении скудных данных по влиянию начального давления на пределы детонации в смесях топлив с окислителями. Сведения, взятые из того же источника [177], позволяют заключить, что в случае смесси водорода с кислородом при увеличении начального давления от 1 до 25 бар верхний предел сдвигается в сторону более высоких парциальных давлений водорода, тогда как нижний предел в этом интервале давлений почти не изменяется. В случае метано-кислородных смесей оба предела, по-видимому, не интервале 1—10 бар. зависят от начального давления В В табл. 4.6 приведены экспериментальные результаты по пределам детонации для смесей водорода с закисью азота при условии р≥1 бар. Там же для сравнения приведены детонационные пределы для водородно-воздушных смесей при давлении 1 бар. В том случае, когда в качестве окислителя используется закись азота, по мере увеличения давления нижний предел детонации сдвигается в сторону более бедных смесей, приближаясь к пределу детонации водородно-воздушной смеси при давлении 1 бар. На верхний предел изменение давления, по-видимому, не оказывает влияния.

С точки зрения практического применения вызывает сожаление тот факт, что понимание механизма влияния давления на детонационную способность ограничивается смесями топлив с окислителями в условиях замкнутого объема и давлениями вблизи атмосферного. Соответствующая информация была получена при изучении влияния начального давления на расстояние между фронтами поперечных волн [65—67] (гл. 3). Окончательный вывод сводится к тому, что при повышении давления хотя и увеличивается запас химической энергии в единице объема, но уменьшается расстояние между фронтами поперечных волн и, следовательно, расширяются пределы детонации.

Ввиду противоречивости имеющихся данных для оценки детонационной способности неисследовавшихся топлив, смесей нескольких топлив и топлив, изучаемых в условиях неограниченного объема и при давлениях свыше 1 бар, рекомендуется использовать данные по пределам воспламенения. Общий вывод состоит в том, что увеличение начального давления и температуры смеси приводит к расширению пределов воспламенения, главным образом за счет изменения верхнего предела.

### 4.8. Влияние добавок на детонационную способность

Влияние азота в качестве инертного разбавителя рассматривалось в разд. 4.3 при сопоставлении концентрационных пределов детонации в смесях топлив с кислородом и воздухом в условиях замкнутого и неограниченного объемов. Сближение пределов (в основном за счет снижения верхнего предела), наблюдаемое в смесях с воздухом, — общая закономерность действия большинства инертных добавок. Исследование детонации в замкнутом объеме в смесях водорода с кислородом показало, ЧТО введение добавок азота, аргона, водяного пара и йодистого метила сближает пределы детонации [178]. Возможное объяснение этого эффекта сводится к тому, что уменьшение температуры за передним фронтом вызывает увеличение периода индукции, который оказывается столь большим, что происходит отрыв ударного фронта от зоны реакции. Введение добавок таких топлив, как бензол или фуран, которые способны к самоподдерживающейся детонации в смесях с кислородом, приводит к результатам, которые трудно истолковать: добавка бензола слабо влияет на пределы детонации, а сложное действие добавки фурана можно частично объяснить, приняв BO внимание экспериментально подтвержденную возможность образования соединения C45H4O. Выполненные в трубах исследо-Вания смесей тетраметилсилана с кислородом показали, ЧТО верхний предел детонации в этих смесях может быть связан с потерями энергии вследствие образования дисперсных частиц



Рис. 4.7. Добавки азота, необходимые для подавления детонации в водородно-кислородных смесях в условиях замкнутого объема, и скорости детонации вблизи предела [178].

двуокиси кремния [165]. (по аналогии с процессом образования сажи, который определяет верхний предел детонации в смесях углеводородов с кислородом [133]).

В целом до полного понимания механизмов действия добавок еще далеко. Так, например, исследования в условиях замкнутого объема смесей водорода с кислородом и дейтерия с кислородом, которые разбавлялись до пределов детонации либо одним из реагентов, либо двуокисью углерода, показали. что вблизи пределов детонации для этих смесей характерны режимы детонации с малой скоростью [179]. Это, по видимому, связано с изменениями в кинетике химических реакций. приводящими к образованию значительных количеств перекиси водорода или перекиси дейтерия. Аналогичные исследования стехиометрических смесей водорода с кислородом и дейтерия с кислородом с добавкой аргона или гелия показали, что смеси с водородом имеют более широкие пределы, чем смеси с дейтерием [180]. Причины этого эффекта не выяснены.

Как видно из рис. 4.7, для того чтобы подавить распространение детонации в смесях водорода с кислородом в условиях замкнутого объема, необходимо разбавить смесь большим количеством азота [178]. На этом же рисунке приведена кривая, демонстрирующая зависимость скорости детонации от содержания водорода в смеси. Второй пик на этой кривой, приходящийся на область высоких концентраций водорода, можно объяснить, приняв во внимание высокую скорость звука в водороде. Интуитивно можно было бы ожидать, что наименьшие добавки, обеспечивающие подавление детонации, потребуются для смесей с минимальными скоростями детонации. Однако в действительности оказалось наоборот: наибольшая добавка азота (80%) потребовалась для подавления детонации в смеси, содержащей чуть менее 70% водорода, со скоростью детонации всего лишь немного выше 1,5 км/с. Единственный надежный вывод, который можно сделать в настоящее время, состоит в том, что добавка, обеспечивающая подавление детонации, резко уменьшается, когда состав смеси приближается к верхнему или нижнему пределам детонации.

Суммируя результаты, приходится констатировать, что при рассмотрении вопроса о возможности применения тех или иных добавок для подавления детонации следует проявлять большую осторожность, проверяя по возможности эффективность добавок экспериментально. Так, например, хотя хорошо известно, что небольшие добавки хлорсодержащих углеводородов подавляют воспламенение смесей углеводородных топлив с окислителями, активно изменяя кинетику химических реакций, в том числе при взрыве угольной пыли в воздухе [181], а также в процессе разложения ацетилена [175], было бы неоправданно предполагать, что аналогичные добавки будут подавлять распространение детонации. Экспериментальные данные [182] свидетельствуют о том, что добавка хлорсодержащих углеводородов к взвеси частиц угля в кислороде не влияет на их воспламенение. Это означает, что такие ингибиторы могут оказаться неэффективными как средство подавления детонации в гетерогенных системах. Обнаружение в работе [182] возможности детонации в смесях нагретого ударной волной кислорода с тетраметилсвинцом или тетраэтилсвинцом (хорошо известных ингибиторов, подавляющих детонацию в двигателях сгорания [182]) явилось своевременным напомивнутреннего нанием о необходимости осторожного подхода к выбору доба-BOK.

В немногих работах рассмотрено влияние добавок на детонацию саморазлагающихся газов и паров в отсутствие кислорода. Имеющаяся информация в основном получена в экспериментальных исследованиях смесей различных добавок с ацетиленом и ограничивается измерениями минимальных количеств добавок, достаточных, чтобы предотвратить взрывное разложение ацетилена в небольших сосудах [183]. В этом при ингибировании случае так же, как азотом детонации водородно-кислородных смесей в замкнутом объеме, требуются большие количества добавок. Типичные результаты приведены в табл. 4.7. Видно, что мольная доля разбавителя, которую требуется ввести в смесь, снижается при увеличении начального давления смеси и, по-видимому, существенно не зависит от
	Содержание в смеси, %							
Начальное давление смеси С₂Н₂+разба- витель, МН/м²	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Содержание в смесн.         %           Не         H2           81         81           69         69           52         51           45         42	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			
0,20	85	77	81	81	92	90		
0,24	77	68	69	69	89	87		
0,45	67	.53	52	51	83	80		
0,62	62	47	45	42	81	76		
0,79	59	45	42	39	79	74		

Таблица 4.7. Добавки, предотвращающие взрывное разложение ацетилена в сосудах малых размеров

химической природы разбавителя. Что касается предотвращения распространения детонации в длинных трубопроводах, то для этого, вероятно, потребуются еще более высокие степени разбавления.

## 4.9. Детонация газовзвесей, образуемых пылями и каплями жидкостей в атмосфере окислителя

Как показывают наблюдения, когда размер капель жидкого углеводорода в аэрозоле меньше критического диаметра 10 мкм, воспламенение и последующее горение аэрозоля протекают в точности так же, как в пламенах предварительно перемешанных газов [184]. В этом случае энергия воспламенения совпадает с ее значением для предварительно перемешанных газов, а отдельные пламена, окружающие каждую горящую каплю, заменяются общим пламенем. Поэтому неудивительно, что капельные аэрозоли этого типа, заключенные в замкнутые объемы, являются детонационноспособными средами, хотя размеры зоны реакции могут в четыре — пять Da3 превышать ее размеры в газовых смесях. Следует подчеркнуть, что работ по сферической детонации в мелкодисперсных аэрозолях нет, хотя имеются все основания полагать, что в указанных средах детонационные волны могут существовать при неограниченном объеме среды. Кроме того, очень скудны или вовсе отсутствуют данные по детонационным пределам таких аэрозолей в ограниченном объеме [185]. Впрочем, подобные данные, возможно, не имеют практического значения. При создании монодисперсной аэровзвеси с каплями диаметром не более 10 мкм предъявляются очень строгие требования ĸ методике эксперимента, поэтому совершенно невероятно, чтобы взвеси встречались в нормальных условиях. По причитакие

нам, которые обсуждаются ниже, нельзя с уверенностью предсказать, какой вклад в детонацию дают более крупные капли, содержащиеся в реальных капельных аэрозолях.

Как было выяснено сравнительно недавно, в условиях замкнутого объема легко детонируют газовзвеси, состоящие из капель жидких углеводородов диаметром не менее 1 мм, диспергированных в кислороде [186—195]. Нетлетон, опубликовавший обзор [196] этих работ, отметил единодушное мнение исследователей, что при детонации в таких взвесях происходит разрушение капель. Однако относительно возможного вклада различных механизмов разрушения капель согласия нет. В настоящее время имеется весьма ограниченная информация по свойствам детонационных волн в аэрозолях, которая имела бы прямое отношение к проблеме взрывобезопасности на производстве. Известно, что в аэрозолях зоны реакции, к которым примыкают волны разрежения, обычно отличаются большими размерами и располагаются на значительном расстоянии OT переднего фронта ударной волны. В результате длительность пиков давления при детонации аэрозолей может почти в десять раз превышать ее значения для газовых смесей. При этом скорости детонации могут быть почти на 50% ниже идеальной скорости детонации ЧЖ, вычисляемой в предположении полного сгорания топлива. Таким образом, амплитуда и длительность пиков давления в целом оказываются меньше, чем в сопоставимых газовых смесях. Пока что не проводились систематические исследования концентрационных пределов распространения детонации в аэрозолях с каплями диаметром много больше 10 мкм и очень мало известно об эффектах, сопровождающих замену кислорода на воздух или другие газообразные окислители.

Теперь стало ясно, что для возникновения детонации вовсе не обязательно раздробление топлива в очень мелкодисперсную фазу. Так, например, способны детонировать взвесь алюминиевой пудры в ограниченном объеме кислорода [197], также, возможно, взвесь этой пудры в неограниченном объеме воздуха [198, 199], взвеси угольной пыли ограниченном в объеме кислорода [38, 200], а также, вероятно, взвеси мучной пыли в кислороде и воздухе [201]. Рис. 4.8 иллюстрирует развитие детонационной волны во взвеси угольной пыли в ограниченном объеме кислорода [200]. На нем представлена серия осциллограмм давление — время, зарегистрированных на последовательно возрастающих расстояниях от источника инициирования, который располагался на верхнем торце вертикальной трубы. Видно, что по мере продвижения ударной трубы ее амплитуда растет и одновременно волны вдоль пламени, положение которого определялось с помофронт

щью ряда фотодиодов, постепенно приближается к ударной волне и догоняет ее, в результате чего в точке 7 образуется полностью развитая детонация. В точке 8 детонационный фронт все еще ускоряется, хотя его скорость уже близка к ожидаемой скорости детонации ЧЖ.

В большинстве рассмотренных выше исследований использовались частицы диаметром до 100 мкм. Вряд ли столь крупные частицы быстро разрушаются. В действительности более вероятно увеличение частиц угля, связанное с удалением летучих компонентов при высоких скоростях нагрева [202]. Тем не менее некоторые экспериментальные факты свидетельствуют, что в случае частиц, диаметр которых приближается к 10 мкм, переход в детонацию облегчается. Хотя большинство ранних экспериментов проведено В атмосфере кислорода, недавние исследования показали, что детонацию удается возбуждать взвесях угольной пыли в BO смесях кислорода с азотом даже при мольной концентрации кислорода 0,3 [203]. Действительно, результаты измерения ускорения пламен во взвесях угольной пыли в воздухе



Рис. 4.8. Эволюция профилей давления при возбуждении детонации в системе угольная пыль — кислород пои воспламенении вблизи точки 1 (положения фронта пламени отмечены стрелками) [200].

позволяют прийти к выводу, что детонация может возникнуть в трубах достаточной длины [38]. Есть данные, что добавки газообразных топлив в количествах, гораздо меньше соответствующих нижнему пределу воспламенения газа, могут превращать недетонирующие взвеси пылей в детонирующие [204].

Было выполнено несколько систематических исследований, касающихся пределов распространения детонации в гетерогенных системах по концентрациям и давлению. Один из



Рис. 4.9. Влияние содержания летучих веществ и размера частиц на скорость детонации в смесях угольная пыль — O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> [38].

1 — угольная пыль с частицами днаметром 54 мкм; 2 — угольная пыль с частицами размером 25 мкм. Светлые значки — скорости волны в конце трубы, зачерненные в точке G2. Штриховая линия — скорость волны в отсутствие угольной пыли. стимулов этих исследований - возможность протека-В гетерогенных систения мах процессов, приводящих к образованию взрывчатой сме-СИ. Так, например, известно. что пленки жидких углеводородных топлив, нанесенные па стенки трубы, могут диспергироваться воспламеняться в И потоке, возникающем за ударной волной, [114] и в соответствующих условиях порождать газофазную детонацию 190. Условия, необходимые ДЛЯ трансформации таких пламен в детонацию, проанализированы в работе [205]. Кроме того, эксперименты, проведенные c пылью в шахтных галереях, показали, что воздушные потоки, имеющие скорость выше 30 м/с, срывают угольную пыль, осевшую на стенки и пол штреков, образуя горючую аэровзвесь [115]. Таким образом, комбина-

ция источника воспламенения и локализованного объема горючей смеси, обладающего достаточной мощностью, вызвать чтобы диспергирование слоя топлива перед основным пламенем, может привести к образованию детонационноспособной смеси. даже если в исходном состоянии отсутствует аэровзвесь, способная воспламениться. Легко представить себе, какие трудности возникают при постановке эксперимента с целью измерения абсолютных концентрационных пределов детонации для гетерогенных систем. Помимо проблем, связанных с возможностью сдувания топлива со стенок трубы, возникают дополнительные трудности, обусловленные непрерывным изменением скорости переднего фронта. Из-за различия коэффициентов сопротивления частицы в зависимости от их размера и формы будут ускоряться с различными скоростями. Одного измерения плотности аэровзвеси перед ее воспламенением будет недостаточно, чтобы определить абсолютный предел.

Аналогичные замечания относятся к экспериментальным результатам измерения пределов [38], пример которых приведен на рис. 4.9. График описывает скорость ударной волны, измеряемую у конца трубы ограниченной длины, которая за-

полнялась взвесью угольной пыли в смесях кислорода с азотом различного состава. Взвесь воспламенялась детонационной волной, распространяющейся по стехиометрической смеси ацетилена с кислородом. Скорость ударной волны при отсутствии реакции между угольной пылью и кислородом показана горизонтальной штриховой линией и составляет около 0,4 км/с. Хотя в реагирующей взвеси ударная волна продолжает уско-ряться по мере приближения к концу трубы, о чем свидетельствует сопоставление скоростей в точке G2, где размещался датчик давления, и в конечной точке измерения, график зависимости скорости ударной волны от соотношения компонентов смеси ф (вычисляемого по массе летучих веществ, содержащихся в исходной взвеси) позволяет достаточно надежно установить нижний предел детонации. Видно, что изменение соотношения компонентов в области низких значений ф вызывает изменение скорости фронта ударной волны для одинаковое обоих изученных размеров частиц. Тем не менее, для того чтобы сделать надежные выводы относительно влияния диаметра частиц на пределы детонации, требуются дополнительные экспериментальные данные.

Так же как и в случае с термически неустойчивыми топливами в отсутствие кислорода (возможное исключение составляют взвеси алюминиевой пудры в неограниченном объеме при наличии мощного источника инициирования [195, 196]), нет достоверно зарегистрированных примеров детонации в гетерогенных системах с неограниченным объемом. Однако можно привести доказательства возможности возбуждения детонации в аэрозолях, образованных углеводородными топливами в частично ограниченных объемах [185, 193-195]. Соблазнительно объяснить это тем, что увеличение расстояния между ударным фронтом и зоной реакции в гетерогенных системах затрудняет перенос энергии по сравнению с газовыми системами. Указанного ограничения вместе с требованием создания новых расширяющихся фронтов может оказаться достаточно, чтобы распространение сферических детонационных фронтов подавлялось как в гетерогенных смесях, так и в саморазлагающихся топливах. Тем не менее, пока не будет достигнуто более полное понимание действующих механизмов, вряд ли правомерно строить концепцию взрывобезопасности на столь спорной основе. Только дальнейшие экспериментальные исследования возможности существования расходящихся детонационных волн в мелкокапельных аэрозолях, сгорающих аналогично предваперемешанным газовым смесям, позволят выявить рительно факторы, которые эффективно подавляют сферическую детонацию в гетерогенных смесях и саморазлагающихся топливах в отсутствие кислорода.

# 5 Инициирование детонационных волн

#### 5.1. Общие замечания

Зельдович и Компанеец [3] рекомендовали при изучении формирования детонации в условиях замкнутого объема строго придерживаться стандартной процедуры. Они предложили применять длинную трубу, в которой исследуемая смесь отделяется с помощью диафрагм от легко детонирующей смеси с известной скоростью детонации. Если диафрагму раскрыть за несколько секунд до возбуждения детонации в инициирующей смеси, то в результате диффузии газов через границу раздела обеспечивается гладкий переход инициирующей волны в исследуемую среду. Изменяя состав и начальное давление инициирующей смеси, можно выяснить влияние интенсивности инициирующей волны на детопационную способность исследуемой смеси. К счастью, этот метод можно легко перенести на детонацию в неограниченном объеме, используя резко расширяющиеся сопла.

К сожалению, в ранних исследованиях по инициированию детонационных волн применялись источники инициирования, столь сильно различающиеся по свойствам, что между ними не удается установить какую-либо взаимосвязь. К их числу относятся заряды различных конденсированных ВВ, импульсы фокусируемого лазерного излучения, взрывающиеся под действием электрического тока проволочки И фольги И обычные электрические искровые разряды. Пока не видно путей установления взаимосвязи между энергиями, вводимыми в смесь при срабатывании таких источников, и различиями в механизмах возбуждения детонации. Таким образом, в ближайшее время, по-видимому, не удастся получить ответ на ключевой вопрос: какова минимальная энергия, необходимая для возбуждения детонации данным источником инициирования в смеси с известными температурой, давлением и составом? К другим факторам, усугубляющим эту неудовлетворительную ситуацию, относятся, например, сведения о том, что переход в детонацию — стохастический процесс [206, 207]. Кроме того, большинство экспериментальных исследований проведено на легкс детонирующих топливах или смесях, достаточно удаленных от, пределов детонации по давлению и составу. Нет каких-либо оснований полагать, что механизмы, определяющие возбуждение детонации в легко детонирующих средах, сохраняют свою роль и в случае сред на пределе детонации. Часто размеры экспериментальных установок были недостаточными, чтобы можно было полностью исключить эффекты, связанные с длительностью действия мощного источника инициирования или отражением взрывных волн от стенок оболочки.

В отсутствие систематического подхода к проблеме мы произвели до некоторой степени произвольное разбиение источников инициирования на сильные и слабые. Удобство такого разбиения объясняется тем, что сильные источники, т. е. такие, которые формируют ударные или взрывные волны, имеющие скорость более высокую, чем скорость детонации ЧЖ в исследуемом веществе, обычно применяют для инициирования детонации в неограниченных объемах и в случае сред на пределе детонации. Поэтому свойства сильных источников различного типа обобщаются и сопоставляются друг с другом, с тем чтобы упорядочить имеющиеся данные по критическим энергиям, обеспечивающим немедленное инициирование сферической детонации. Указанные энергии лежат в интервале от величин, не превышающих 10 Дж в случае искровых разрядов и взрывающихся под действием электрического тока проволочек, до значений не более 50 кДж в случае зарядов конденсированных ВВ. При указанном разбиении на сильные и слабые источники естественным образом учитывается информация о минимальных энергиях зажигания (разд. 5.5) и скоростях ламинарного горения (разд. 5.6), которая представляет интерес при инициировании слабыми источниками. Следует подчеркнуть, что в отличие от критических энергий, обеспечивающих немедленное возбуждение детонации, минимальные энергии зажигания имеют типичные значения порядка 10<sup>-2</sup> Дж.

Как показывает анализ формирования ударных и детонационных волн в ускоряющихся пламенах (разд. 5.8), свойства смеси, связанные с воспламеняемостью (разд. 5.5—5.7), имеют непосредственное отношение к ее детонационной способности. На основе проведенного анализа удается сделать некоторые общие выводы относительно расстояний, необходимых для формирования детонации для ряда топливно-кислородных смесей в условиях замкнутого объема. Более того, с помощью такого анализа, для которого необходима лишь информация о скорости ламинарного горения и степени расширения (разд. 5.7) смеси, удается предсказать наблюдаемое в эксперименте резкое увеличение расстояния, на котором формируется детонация, по мере того как состав смеси приближается к бедному или богатому пределу. Из-за ограниченности экспериментальных данных этот метод проверен лишь на смесях, заключенных в трубы малого диаметра (не более 25 мм).

Разбиение на сильное и слабое инициирование приводит к некоторым трудностям при выборе наилучшего способа изложения материала по инициированию детонации. Так, например, существует несколько предположений о механизмах, которые обеспечивают ускорение пламени в больших неограниченных облаках горючего газа вплоть до формирования детонации, а также экспериментальные данные о критической массе конденсированного ВВ, необходимой чтобы вызвать сферическую детонацию. Поэтому детонация в неограниченных облаках горючего газа рассматривается отдельно, в разд. 5.4. И наконец, из-за скудности экспериментальных доказательств мы не рассматриваем вопрос о возможности фотохимического инициирования детонации, хотя этот механизм может иметь определенное значение, например для смесей водорода и хлора.

# 5.2. Инициирование детонации в замкнутом объеме с помощью ударных волн

Хотя инициирование детонации с помощью искровых разрядов и зарядов конденсированных ВВ также включает стадию воспламенения ударно-сжатого вещества, эти вопросы рассматриваются отдельно. Полезно кратко пояснить причины, побудившие к этому. Прежде всего, применение хорошо изученного стационарного поля течения, возникающего за плоской ударной волной, распространяющейся с постоянной скоростью, позволяет существенно упростить анализ воспламенения и последующего перехода в детонацию. Экспериментальные исследования такого типа позволили значительно улучшить понимание механизмов, определяющих формирование детонационной волны. В противоположность этому поле течений, создаваемое взрывными волнами, которые генерируются с помощью искровых разрядов и зарядов конденсированных ВВ, изменяется в зависимости от времени и координаты, что представляет гораздо более сложную ситуацию. В этом случае на стадии воспламенения элементарные слои горючей смеси, расположенные на последовательно возрастающем расстоянии от точки приложения энергии, сжимаются и нагреваются до все более низких плотностей и температур.

Возбуждение детонации в условиях замкнутого объема за проходящими и отраженными ударными волнами широко исследовалось в работах [208—218]. С практической точки зрения идеальным результатом такого исследования является установление зависимости задержки воспламенения от плотности и температуры вещества за фронтом ударной волны, движущейся со скоростью детонации ЧЖ, в форме закона Аррениуса. Таким образом, скачки температуры и давления в ударно-сжа-том газе, определяемые скоростью детонации ЧЖ, в сочетании с экспериментальными данными о влиянии указанных параметров на задержку воспламенения могут быть использованы в качестве метода оценки детонационной способности. Однако экспериментальные исследования ударно-волнового иницииро-вания позволили четко установить, что воспламенение нагретого и сжатого вещества может происходить двумя различными способами. Если инициирующая ударная волна имеет скорость, заметно меньшую, чем скорость волны ЧЖ, то воспламенение обычно происходит в отдельных точках с высокой температурой, распределенных хаотически по объему вещества [219]. Это вызывает серьезные трудности при анализе формирования детонационной волны, инициируемой слабым источником [220]. Прежде всего необходимо иметь модель, которая описывала бы процесс слияния взрывных волн, генерируемых отдельными очагами реагирующей смеси, и формирования вторичной ударной волны, после взаимодействия которой с исходной ударной волной окончательно устанавливается детонация. Еще одна проблема, общая для воспламенения как слабыми, так и сильными ударными волнами, связана с отсутствием знаний о механизмах, которые окончательно формируют на установившемся детонационном фронте сложную структуру поперечных волн. Так, например, экспериментальные исследования показывают, что в водородно-кислородных смесях, разбавленных аргоном, ударный фронт может ускоряться до скоростей, значительно превышающих скорость детонации ЧЖ, без развития харак-терной поперечной структуры детонационного фронта [221].

Несмотря на трудности, возникающие при построении количественной модели возбуждения детонации в ударно-сжатом газе, экспериментальные исследования Оппенгейма и др. [87, 90, 222] ударных волн во взрывчатых газовых смесях позволили существенно расширить понимание различных механизмов, управляющих переходом горения в детонацию. К числу этих механизмов относится «взрыв в процессе развития взрыва», наблюдающийся в области сильно турбулизованного течения между фронтом первичной ударной волны и пламенем и возбуждающий фронты волн сжатия, которые, догоняя первичный фронт и сливаясь с ним, формируют детонационную волну [223]. Подобный механизм действует при формировании детонации во взвесях угольной пыли в кислороде [200]. На рис. 5.1 приведена пространственно-временная диаграмма перемещения различных пиков, получаемых при регистрации давления и светового излучения с помощью набора датчиков, которые располагались вдоль образующей вертикальной трубы, заполненной взвесью



Рис. 5.1. Пространственно-временная диаграмма, иллюстрирующая «взрыв в процессе развития взрыва», когда вторичное пламя возникает на участке между датчиками III и IV во взвеси угольной пыли в кислороде [200]. 1 — ударный фронт; 2 — фронт пламени; 3 — волна давления; 4 — отраженные волны давления.

угольной пыли в кислороде. Ясно видно, что «взрыв в процессе развития взрыва» возникает в области между датчиками III и IV, где наблюдается резкое ускорение пламени до скоростей, приближающихся к скорости фронта первичной ударной волны. Однако в пылевзвесях могут также работать другие механизмы, связанные, например, с двустадийным горением облака. В этом случае в первичном пламени горят легколетучие компоненты диспергированного вещества, а вторичное пламя представляет собой поверхностное горение конденсированных остатков [224—226]. Хотя «взрыв в процессе развития взрыва» является, по-видимому, наиболее распространенным механизмом возбуждения детонации, превращение дефлаграции в детонацию также может происходить в результате взаимодействия первичного ударного скачка с очагом локального горения, возникающим перед фронтом скачка.

Возникновение вторичных взрывов было обнаружено на самом фронте пламени, вблизи от первичного ударного фронта (позади него) и на контактных поверхностях, которые образуются в результате слияния с вторичными ударными волнами. В некоторых случаях наблюдается объемный взрыв сжатого газа. Разумно предположить, что возникновение вторичных взрывов определяется формой и пространственной ориентацией первичного ударного фронта, а также наличием ударных волн, бегущих по ударно-сжатому газу в поперечном направлении.

#### Инициирование детонационных волн

Кроме того, важную роль могут играть появление и рост хаотически распределенных возмущений в области между фронтом ударной волны и пламенем. Хотя достигнут определенный прогресс в попытках предсказать изменения формы первичного ударного фронта [227], вызываемые неустойчивостью поверхности пламени, но вследствие стохастической природы такой неустойчивости маловероятно, что подобный анализ будет иметь достаточно общее применение. Однако вывод о том, что любые факторы, приводящие к неустойчивости пламени или ударного фронта, облегчают переход в детонацию, имеет важное значение для анализа детонационных явлений на химических предприятиях. К таким факторам относятся: 1) неоднородность смеси по составу в поперечном сечении перед пламенем или вдоль траектории пламени, которая может вызывать возмущения как в пламени, так и на первичном ударном фронте, 2) изменения формы и размеров оболочки перед пламенем; 3) появление очагов горения, вызванных потоком излучения от пламени, перед первичным фронтом. Однако пока, по-видимому, не приходится рассчитывать, что при проектировании предприятий будет предусмотрено полное исключение указанных факторов.

#### 5.3. Инициирование взрывными волнами, создаваемыми электрическими искровыми разрядами, лазерными импульсами и зарядами конденсированных ВВ

В этой области выполнено огромное количество экспериментальных работ (см. [228]), частично из-за кажущейся простоты экспериментальных методик, а частично вследствие молчаливого предположения, что указанные источники инициирования по свойствам сходны с теми, которые встречаются на химических предприятиях. Кроме того, существует заманчивая идея построить, пользуясь критической энергией искрового разряда, ряды, классифицирующие по детонационной способности различные взрывчатые вещества и топливные смеси различного состава. Однако, как будет показано ниже, полученная в ходе этих исследований информация о критических энергиях, необходимых для возбуждения детонации, пока уступает уровню знаний о минимальных энергиях зажигания горючих смесей. Поэтому, прежде чем перейти к рассмотрению имеющихся данных по критическим энергиям, следует обсудить причины, вызвавшие такую ситуацию.

Эксперименты по сферической детонации позволили существенно продвинуться в вопросе идентификации основных параметров, определяющих инициирование электрическими искровыми разрядами [122, 123, 229]. Так, например, было обнаружено, что лишь в случае достаточно широких зазоров (порядка 10 мм) критическая энергия Ес порядка 1 Дж перестает зависеть от формы электродов и ширины зазора. Для объяснения этого факта можно воспользоваться взаимосвязью, наблюдаемой между шириной зазора и расстоянием между поперечными волнами в установившемся детонационном фронте. Кроме того, нельзя приписать единственное значение критической энергии, необходимой для возбуждения детонации, так как она монотонно уменьшается по мере увеличения скорости подвода энергии, т. е. к. п. д. преобразования электрической энергии разряда в кинетическую энергию окружающей среды возрастает при увеличении скорости подвода энергии, приближаясь к идеальному случаю, отвечающему мгновенному выделению энергии [230]. Важно также отметить, что критическая энергия определяется посредством интегрирования кривых мощность — время, регистрируемых в процессе разряда; при этом, очевидно, не принимается в расчет к. п. д. преобразования электрической энергии в энергию взрывной волны. Было показано, что при зазорах указанной ширины к.п.д. преобразования энергии не превышает 10% [231]. Эта информация ясно указывает на опасность использования критических энергий электрических разрядов в качестве абсолютных критериев. Требуется проявлять определенную осторожность при сопоставлении результатов, полученных различными авторами, которые, как правило, работают с электродами различной формы, различными размерами зазоров и различными разрядными схемами.

В еще большей степени высказанные замечания относятся к попыткам сопоставить электрические разряды с другими сильными источниками инициирования. Например, для возбуждения детонации применяются взрывающиеся под действием электрического тока проволочки и фольги [232-234]. Интуитивно ясно, что из-за большого коэффициента расширения, обусловленного испарением материала фольги или проволочки, следует ожидать образования сильных взрывных волн. Эксперименты по возбуждению сферических детонационных волн с использованием взрывающихся проволочек показывают, что при тщательной оптимизации условий до 50% электрической энергии может быть направлено на формирование исходной взрывной волны. При этом, однако, важное влияние на воспламенение окружающей газовой среды могут оказывать не только характеристики исходной взрывной волны (такие, как зависимость амплитуды волны от расстояния, пройденного ею), но и некоторые другие свойства. Так, например, воспламенение частиц или капель в двухфазных системах существенно зависит от излучательной способности источников инициирования различных типов. Природа и концентрация активных веществ, создаваемых различ-

BB	Давление, %	Импульс, %
Азид свинца Свинцовая соль стифниновой кислоты Тетразин Нитроглицерин Нитрат гуанидина Нитрогуанидин Пластифицированное BB RDX Состав В Состав А5 Черный порох Тетрил	$\begin{array}{c} 30\\ 80\\ 25\\ 135\\ 100\\ 105\\ 155\\ 125\\ 120\\ 50\\ 120\\ 120\\ \end{array}$	35 65 30 120 65 85 155 110 140 50 130

Таблица 5.1. Тротиловые эквиваленты [239]

ными источниками (например, электронов, обладающих высокой подвижностью), также влияют на воспламенение. Можно также предположить, что капли и частички металлов и оксидов металлов способны воздействовать на воспламенение путем катализа. До сих пор такие эффекты должным образом не рассматривались.

Проведено лишь небольшое количество исследований по лазерному инициированию детонации [128, 235—237]. На первый взгляд этот факт представляется удивительным, так как применение лазера позволяет устранить проблемы, связанные с влиянием на возбуждение детонации поверхности электродов и свойств материалов, поступающих с этой поверхности в газовый объем. Однако, по-видимому, эти очевидные преимущества не смогли компенсировать экспериментальные трудности, возникающие в связи с необходимостью точно контролировать изменение диссипируемой энергии.

Многие экспериментальные работы, посвященные изучению концентрационных пределов распространения детонации в неограниченных облаках горючего газа, выполнены с использованием зарядов обычных твердых ВВ. Конечно, это совершенно не связано с мнением, будто случайные взрывы могут быть обусловлены таким источником [1, 238]; просто применение твердых ВВ позволяет наиболее легко обеспечить требуемый диапазон интенсивностей источников инициирования от легко детонирующих смесей до смесей на пределе детонации. Хотя для подобных целей чаще всего выбирают тетрил, иногда применяются и другие ВВ. Табл. 5.1, взятая из работы Кирк-Отмера [239], дает представление об относительной эффективности ряда конденсированных ВВ, выраженной с помощью пиковых давлений и длительности положительной фазы импульса



Рис. 5.2. Экспериментальное определение бедного предела детонации для этилено-воздушных смесей в неограниченном объеме [241]. Светлые значки — инициирование, темные — отсутствие инициирования.

давления, которые определяна фиксированном раслись стоянии от заряда. Второй параметр может иметь важное значение ДЛЯ возбуждения детонации в смесях, близких Κ пределам, для которых характерно увеличенное расстояние между передним фронтом и зоной реакции. Бейкер [240] дает аналогичную информацию для более широкого круга промышленных ВВ. На первый взгляд разница в относительных эффективностях различных ВВ, достигающая 50%, же имеет тот смысл, что и к. п. д. превращения электрической энергии в энергию взрыва. Однако требуемую массу ВВ можно изменить от значений, меньших или равных 10 г в случае стехиометтопливно-кислородрических ных смесей, отличающихся выдетонационной способсокой ностью, до величин порядка

10 кг в случае стехиометрических смесей с воздухом таких топлие, как метан. Следовательно, поправки, связанные с типом ВВ, по-видимому, имеют важное значение лишь при сопоставлении легко детонирующих смесей. В качестве примера па рис. 5.2 приведены данные, иллюстрирующие зависимость массы ВВ, необходимой для инициирования детонации, от состава смеси этилена с воздухом [241]. Отметим, что энергия, выделяемая тетрилом, равна 4,6 кДж/г. Таким образом, даже если принять в расчет соответствующее различие между кислородными и воздушными смесями, то все равно останется значительная разница между энергией, необходимой для инициирования детонации электрическим разрядом и взрывающимися проволочками, и энергией, необходимой для инициирования детонации с помощью заряда конденсированного ВВ.

Было выполнено несколько систематических исследований, посвященных изучению влияния природы источника, инициирующего детонацию. В работе [121] сферические детонационные волны инициировались в топливно-воздушных газовых смесях зарядами тротила, масса которых варьировалась от 0,001 до 1 кг; результаты сопоставлялись с экспериментальными данными по расходящимся сферическим детонационным волнам в топливно-кислородных газовых смесях. В случае топлив типа пропана, отличающихся достаточно высокой детонационной способностью, измеренные критические энергии  $E_c$  инициирования детонации взрывающимися проволочками лежат в диапазоне от 0,01 до 0,1 Дж. Однако в условиях проведенных экспериментов переход в детонацию отсутствовал как для смесей топлив, обладающих меньшей детонационной способностью (например, для метана), с кислородом, так и для смесей любого исследованного топлива с воздухом. Так как основной целью работы [121] было изучение амплитуды взрывных волн, создаваемых в окружающей атмосфере, то дальнейшее сравнение различных источников инициирования не проводилось.

Чтобы более полно обсудить вопрос о возможном изменении энергии источника инициирования, необходимо рассмотреть механизм возбуждения детонации. В настоящее время, по-видимому, общепризнано, что при инициировании сферической детонации от источника с низкой энергией (т. е. при массе конденсированного ВВ не более 10 г или при использовании искрового разряда) химические реакции в газе за первичным фронтом возникают лишь после того, как скорость начальной взрывной волны уменьшится до значений, меньших скорости детонации ЧЖ данной смеси [242, 243]. В течение некоторого периода времени волна может распространяться с квазистацио-нарной скоростью, и лишь потом произойдет убыстрение до скорости ЧЖ [244, 245]. При использовании зарядов небольшой массы типичны резкий спад амплитуды генерируемой взрывной волны и последующее ускорение, заканчивающееся образова-нием сферической детонационной волны на расстояниях до 10 см. Указанные закономерности демонстрируются на рис. 5.3 на примере стехиометрической смеси ацетилена с кислородом при начальных давлениях 50, 25 и 15 мм рт. ст. и инициирова-нии зарядом азида свинца массой 45 мг [245]. В случае плохо детонирующих сред, когда для инициирования требуются заряды массой более 1 кг, детонация возбуждается на гораздо больших расстояниях от источника (амплитуда свободно расширяющихся взрывных волн снижается пропорционально ку-бическому корню из массы заряда). Вследствие увеличения массы инициирующего заряда ВВ и расстояния, на котором формируется детонация, возникает возможность появления эф-фектов, связанных с неоднородностью заряда и отражениями фронта волны. Таким образом, применение заряда большой массы может привести к несферическому инициированию. По-требуется немало дополнительных экспериментальных исследований, прежде чем удастся объединить полученные данные в



Расстояние, пройденное первичным ударным скачком, см

Рис. 5.3. Результаты микроволновых интерферометрических измерений скорости первичного ударного фронта в процессе возбуждения сферической детонации в стехиометрических смесях ацетилена с кислородом, инициируемых взрывом заряда BB с энергией 75 Дж [245]. Начальное давление  $p_0$  (мм. рт. ст.) равно 50 (кривая I), 25 (2) и 15 (3). Линии 4 и 5 указывают скорости детонации ЧЖ при  $p_0$ , равном соответственно 50 и 10 мм рт. ст.

единую модель, описывающую механизм инициирования как легко детонирующих, так и плохо детонирующих сред.

Аналогичные трудности возникают при попытках связать результаты, полученные с использованием электрических источников и зарядов твердых ВВ. Например, авторы работ [246, 247] полагают, что при пробое зазора между электродами размером не менее 10 мм в результате выделения энергии, переносимой горячими электронами к первичному фронту, формируется параболическая ударная волна. Эта волна непосредственно или после отражения от электрода может возбудить детонацию раньше, чем цилиндрическая волна, создаваемая горячей плазмой разряда. Кроме того, измерения параметров взрывных волн, создаваемых искровыми разрядами, показывают, что в данном случае начальная взрывная волна формируется гораздо ближе к месту выделения энергии, чем при взрыве конденсированного ВВ [231]. Причиной такого различия может быть отсутствие в искровом разряде фазовых переходов и как следствие гораздо меньшая степень расширения вещества.

Сравнение вероятных эффективностей искровых разрядов и взрывающихся под действием тока проволочек показало, что многие свойства этих процессов остаются неясными. Например,



Рис. 5.4. Влияние начального давления и типа инициирования на критическую энергию [249]. Кривая 1 -смесь  $2H_2 + O_2$ , электрический разряд; кривая 2 -смесь  $2C_2H_2 + 5O_2$ , лазерный импульс; кривая 3 -смесь  $2C_2H_2 + 5O_2$ , расходящаяся плоская детонационная волна; кривая 4 -смесь  $2C_2H_2 + + 5O_2$ , электрический разряд. Для кривых 1, 2 и  $4 E_c$  выражено в едини иах Дж/см, для кривой 3 - в Дж.

известно, что конденсированные частички, обладающие определешным аэродинамическим сопротивлением, будучи вовлеченными в движение при прохождении сильной сферической взрывной волны, могут затем, по мере затухания волны, обогнать ее фронт [248]. Следовательно, смесь может воспламениться до прихода основной взрывной волны, которую следует учитывать при рассмотрении взрывающихся проволочек и фольг. Нельзя также пренебрегать влиянием, которое может оказать на воспламенение смеси образование высокоподвижных и химически активных частиц, таких, как электроны. Как видно из рис. 5.4, критические энергии инициирования заметно различаются даже в случае лазерных и электрических искр [249]. Еще большее расхождение можно ожидать в случае взрывающихся проволочек и фольг. Тем не менее следует отметить общую закономерность увеличения критической энергии при уменьшении начального давления смеси.

Имеется ряд полуэмпирических подходов, позволяющих связать критическую энергию с детонационной способностью среды. В работе [249] сделан вывод, что энергия, необходимая для возбуждения детонации лазерными и электрическими искрами и плоскими детонационными волнами, снижается при уменьшении пачального давления газовой смеси. Аналогичный подход был применен для оценки концентрационных пределов детонации для неограниченных объемов газовых смесей, инициируемых с помощью зарядов конденсированных BB; однако вслед-

Топливо	Содержание топ- лива в наиболее легко детонирую- щей смеси, об. %	Е <sub>с</sub> , Дж
Ацетилен Этилнитрит Аллен Метилацетилен Окись этилена Винилметиловый эфир Циклопропан Этилен Винилфторид Пропилен Диэтиловый эфир Пропан Этан Ацетальдегид	40 31 28,6 28,6 40 28,6 25 33 40 25 20 22,2 28,6 40	$ \begin{array}{c} <0,11\\ 0,31\\ 0,31\\ 0,31\\ 0,31\\ 0,62\\ 0,62\\ 0,62\\ 0,62\\ 0,88\\ 1,25\\ 2,5\\ 2,5\\ 2,5\\ 2,5\\ 2,5\\ 8,75\\ 12,5\\ 12,5\\ \end{array} $

Таблица 5.2. Критические энергии инициирования сферической детонации в смесях различных топлив с кислородом [166]

ствие трудностей, связанных с определением свойств различных источников инициирования, оказалось невозможным создать единую теорию инициирования. Таким образом, при сопоставлении критических энергий, полученных при различных условиях эксперимента, следует проявлять крайнюю осторожность. Тем не менее, опираясь на имеющиеся экспериментальные данные по критическим энергиям, отвечающим различным топливам, взрывчатым смесям и начальным давлениям при фиксированном составе смеси и полученным при использовании стандартных источников инициирования, можно сформулировать некоторые полезные выводы о детонационной способности.

Одна группа экспериментальных данных позволяет выяснить детонационную способность широкого ряда топлив в смесях с кислородом [166]. При получении этих данных в газовых смесях инициировалась сферическая детонационная волна с помощью стандартного источника — взрывающейся под действием электрического тока проволочки. В табл. 5.2 приведены результаты измерения электрической энергии, которая запасена в конденсаторе и достаточна для возбуждения детонации в наиболее легко детонирующей смеси соответствующего топлива с кислородом. Согласно измерениям, к.п.д. преобразования электрической энергии составляет приблизительно 50%, так что истинная величина  $E_c$  приблизительно вдвое меньше значений, представленных в табл. 5.2 [232].

Анализ данных, приведенных в табл. 5.2, позволяет сделать два важных замечания. Во-первых, для каждого топлива смесь,

детонирующая при наименьшей энергии инициирования, переобогащена топливом по отношению к стехиометрии, которая вычисляется в предположении, что продукты реакции — водяной пар и углекислый газ. Так как увеличение содержания топлива в смеси приводит к уменьшению отношения удельных теплоемкостей, то при фиксированной энергии источника инициирования температура и плотность газа за фронтом взрывной волны будут более низкими в случае богатых смесей. Таким. образом, более низкие энергии инициирования в случае богатых смесей скорее могут быть связаны с влиянием состава смеси на кинетику химических процессов, протекающих при инициировании, чем с изменением свойств инициирующей ударной волны. Поскольку большинство исследований инициирования детонации выполнены на стехиометрических смесях, важно помнить, что эти смеси вовсе не обязательно наиболее легко детонирующие. Второе замечание относится к изменению критической энергии, достигающему два порядка при переходе от ацетилена к ацетальдегиду. Это свидетельствует о сильном влиянии кинетики химических реакций на критическую энергию. Подтверждением служат результаты работы [237], в которой измерялась критическая энергия заряда твердого ВВ, необходимая для возбуждения детонации смесей пропана, бутана, пропилена и топлива МАРР с воздухом вблизи богатого предела в неограниченных объемах. Оказалось, что в таких условиях критическая энергия связана с типом химической связи углерод — углерод в молекуле топлива. Эти результаты расходятся с результатами гомологической теории пределов детонации, полученными для смесей топлив с кислородом в замкнутом объеме. Наблюдаемое расхождение не было объяснено. Напомним, что, согласно гомологической теории, на переднем фронте протекают чрезвычайно быстрые (идущие с неконтролируемой скоростью) химические реакции, в результате которых из родственных молекул топлив, составляющих гомологические ряды, образуются одинаковые фрагменты. Особо следует подчеркнуть, что наличие или отсутствие ограничивающей оболочки — существенный фактор. Таким образом, обнаруженное расхождение указывает на то, что было бы неблагоразумно экстраполировать результаты гомологической теории, полученные для смесей высокомолекулярных алканов и алкенов с кислородом, на смеси других углеводородов с кислородом или на смеси любых углеводородов с воздухом.

Рискуя получить в некотором отношении тривиальные результаты, все же следует обобщить закономерности сильного инициирования. Полученные выводы могут оказаться полезными для решения проблем взрывобезопасного проектирования химических предприятий. Прежде всего следует подчеркнуть,

что большая часть информации получена для газовых топливно-кислородных смесей при коэффициенте избытка горючего, близком к единице. Поскольку нет общей теории, необходимо проявлять осторожность при экстраполяции указанных данных на бедные воздушные смеси, двухфазные системы и саморазлагающиеся топлива, способные к детонации. Очевидно, что химическая природа топлива существенно влияет на детонационную способность. Однако было бы чрезмерным упрощением объяснять это влияние только энергией химических связей в молекуле топлива. Например, энергия связей углерод — углерод и углерод — водород в молекуле ацетилена значительно выше, чем в молекуле этана, однако критические энергии для смесей ацетилен — окислитель почти на порядок величины меньше, чем для смесей этан — окислитель. Первыми в классификационном ряду, составленном в порядке убывания способности углеводородов к детонации, стоят ацетиленовые углеводороды; вслед за ними (или, возможно, перекрываясь с ними) идут высокомолекулярные представители олефинов. Циклоалканы, по-видимому, обладают более высокой стойкостью к детонации, чем нормальные парафины, а в парафиновом ряду газы с большей длиной углеродной цепи более склонны к детонации в присутствии окислителя, чем газы с меньшей длиной цепи (метан наиболее стоек к детонации). Существование богатого предела для смесей ацетилена с кислородом означает, что для саморазлагающихся топлив сферическая детонация может не иметь места. Возможность сферической детонации в двухфазных системах зависит главным образом от таких свойств, как коэффициент аэродинамического сопротивления и распределение частиц по размерам, и в меньшей степени от химических свойств частиц и газов, выделенных частицами в процессе детонации. Дело в том, что именно первые свойства исходных частиц в двухфазных средах определяют ускорение частиц в потоке за инициирующей взрывной волной и, следовательно, концентрацию частиц. И наконец, если принять во внимание минимальную величину критической энергии, необходимую для возбуждения детонации, то можно прийти к выводу, что наибольшую опасность в качестве возможных источников инициирования представляют взрывающиеся под действием электрического тока проволочки и фольги.

#### 5.4. Детонационные волны в неограниченных газовых облаках

Известен лишь один достоверный случай детонации неограниченного облака горючего газа в воздухе. Детонация произошла после воспламенения пропана, который вытекал из поврежденного трубопровода, проложенного по дну ложбины.

#### Инициирование детонационных волн

Таким образом, даже в этом случае нельзя полностью исключить возможность некоторых эффектов, обусловленных частичным ограничением объема [250]. Во всех прочих случаях взрыва неограниченных облаков, когда характер разрушений позволял предположить возможность детонации в локальном объеме, ограничивающее действие строений и зданий было, по-видимому, еще более значительным [251]. Тем не менее возможность детонации совершенно неограниченного облака горючего газа (например, в связи с последствиями взрыва, происшедшего в Фликсборо в Великобритании в 1974 г.) продолжает вызывать огромный интерес. Большое значение придается выяснению механизмов, обеспечивающих ускорение сферических пламен вплоть до скоростей 100 м/с, которые отвечают минимуму, позволяющему объяснить взрывное разрушение при дефлаграции большого облака [252]. В настоящее время предложено несколько гипотез, объясняющих детонацию [17] или ускорение пламени в больших облаках [253-257]. Хотя последние гипотезы относятся к дефлаграционным волнам, распространяющимся в горючих смесях со скоростями, близкими к скорости звука, дальнейшее ускорение пламени по этому механизму в итоге приведет к формированию детонационной конечном волны.

Для объяснения формирования сферической детонационной волны непосредственно от инициирующего источника была предложена теория усиления ударной волны под действием когерентного выделения энергии (свазер-эффект) [17]. Однако, по-видимому, нет причин, которые препятствовали бы применению этой модели для описания возбуждения детонации в замкнутом объеме. Согласно теории свазер-эффекта, энергия, выделяемая инициирующим источником, создает перед движущимся пламенем соответствующие градиенты концентраций активных веществ (таких, как свободные радикалы или колебательно-возбужденные молекулы) и температуры. В результате каждый слой смеси, последовательно проходимый сферической волной, расходящейся от точечного источника, характеризуется различным периодом индукции до начала экзотермических реакций.1) Как можно легко показать теоретически, если градиент этих периодов индукции вдоль направления распространения волны определенным образом связан с градиентом уменьшения скорости взрывной волны, то выделяющаяся химическая энергия будет «накачиваться» в первичный фронт. Это приведет к стремительному росту амплитуды фронта до значений, отвечающих детонации ЧЖ.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Впервые механизм образования детонации в среде с градиентом периодов индукции рассмотрен Я. Б. Зельдовичем и др. (ПМТФ, 1970, № 2, с. 76) — Прим. перев.

Дальнейшая разработка удачной теории, подкрепленная экс-периментальной проверкой ее применимости к различным формам сильного инициирования, может дать многое. Хотя затухание взрывной волны, образуемой сильными источниками, по мере увеличения расстояния от исходной точки может быть приближенно оценено, практическое применение теории свазерэффекта сталкивается с проблемой определения вероятных градиентов периода индукции для изучаемых сред. В перспективе можно рассчитывать на получение такой информации для химических реакций, описываемых простой кинетической схемой, когда энерговыделение контролируется не столько градиентом концентрации активных веществ, сколько градиентом температуры. Это означает, что по крайней мере в обозримом будущем традиционный метод оценки взрывоопасности, основанный на применении легкодоступной информации по слабому инициированию (включая минимальную энергию зажигания пределы воспламенения) сохранит свое значение.

Для объяснения механизма ускорения пламени до звуковых скоростей в облаках большого размера предложены две гипотезы. Они не являются взаимно исключающими и могут легко дополнять друг друга, например при анализе взрыва облака газа вблизи химического предприятия. Первая гипотеза учитывает возможное действие интенсивного теплового излучения от пламен большой протяженности в облаках предварительно перемешанных газов [253-255]. Высокая излучательная способность таких пламен обусловлена их оптической толщиной. В пылевых и капельных газовзвесях из-за более высокой излучательной способности дисперсных материалов аналогичные эффекты могут давать такие пламена меньших размеров. Лабо-' раторные испытания при интенсивностях излучения, приблизительно вдвое меньших, чем можно ожидать при горении больших облаков, показали, что негорючие волокнистые частички, содержащиеся в газе, могут сильно разогреваться излучением и служить центрами воспламенения газа перед фронтом основного пламени. Можно легко получить оценку вероятного стохастического распределения таких частиц в атмосфере И на земле вблизи химического предприятия, которое обеспечит резкое увеличение скорости распространения пламени за счет наложения ряда индивидуальных пламен, развивающихся вокруг каждой частички. Еще один эффект, который требует обсуждения, — образование индивидуальными пламенами волн сжатия. При достаточном числе центров воспламенения слияние генерируемых ими волн сжатия вполне может обеспечить формирование взрывной волны, движущейся по газу перед основным пламенем. Естественно, что гипотеза теплового излучения заставляет обратить внимание на чистоту территории, окружающей химическое предприятие, чтобы свести к минимуму количество пыли вокруг зданий.

Согласно второму механизму, ускорение пламен в больших облаках горючего газа объясняется разницей ускорений элементарных объемов сгоревшего газа и свежей смеси в турбулентном пламени [256, 257]. Эта разница возникает под действием средних градиентов давления в пламени из-за разной плавучести элементарных объемов газа разной плотности, что приводит к дополнительной турбулизации течения и появлению обратной связи. Однако возможность применения этой гипотезы к газовым облакам, которые отличаются неоднородностью состава, а также к облакам, образованным газовзвесями горючих капель и частиц, и облакам саморазлагающихся топлив не исследовалась. Так как механизм положительной обратной связи определяется разностью плотностей, наличие в облаке неоднородностей может значительно интенсифицировать ускорение пламени. Практическое приложение этого эффекта очевидно: любые меры, направленные на ослабление взрывных волн, которые могут возникать при случайных возгораниях, должны планироваться с таким расчетом, чтобы предполагаемый эффект достигался до формирования развитого турбулентного пламени, предпочтительно сразу после воспламенения облака.

Методы точного измерения характеристик больших облаков, необходимых для оценки детонации (таких, как состав, размеры облака, масштаб и интенсивность турбулентности), очевидно, представляют большой интерес для специалистов, занимающихвзрывобезопасностью химических предприятий. Однако, ся прежде чем такие характеристики будут окончательно установлены, потребуется провести обширные исследования для оценки относительного вклада указанных механизмов ускорения пламен и получить дополнительные экспериментальные данные по основным характеристикам процесса. Рассмотрим, к примеру, задачу определения минимального диаметра облака, способного к детонации (dmin). Опыты по дефлаграции больших облаков горючего газа показывают, что d<sub>min</sub>≥50 м. Для оценки d<sub>min</sub> по радиационному механизму нужно знать, какая излучательная способность необходима для воспламенения элементарных объемов смеси перед пламенем за определенные интервалы времени. Кроме того, потребуются данные по задержкам воспламенения, прежде чем можно будет вычислить диаметр начального пламени. Дополнительная экспериментальная информация или предположения о распределении источников воспламенения будут необходимы, чтобы оценить характерный масштаб расстояния, связанного с ускорением возникающего пламени. В настоящее время указанная информация носит в основном умозрительный характер.

(5.1)

(5.2)

(5.3)

(5.4)

(5.5)

Другой метод оценки  $d_{\min}$  может быть предложен в тех случаях, когда для исследуемых смесей известно расстояние между поперечными волнами S в стационарной детонационной волне либо связь между временем индукции экзотермических реакций т и температурой T [133]. В основу метода положено наблюдение, что критический диаметр  $d_c$ , при котором происходит восстановление детонации при ее выходе в трубу большего сечения в стехиометрических смесях ацетилена с кислородом, следующим образом связан с величиной S:

$$d_c = 13S.$$

Используя другую эмпирическую зависимость, связывающую шаг спиновой детонации *р* и диаметр трубы [73],

$$p/d = 3$$
,

и принимая во внимание, что спиновые волны обычно наблюдаются в системах на пределе детонации, получим

$$d_{\min} \ge 13S \ge 39d_c$$
.

Если для исследуемой смеси известна связь между периодом индукции и температурой, то  $d_{\min}$  можно оценить следующим образом. В реакциях окисления газообразных углеводородов в смесях с кислородом период индукции обычно подчиняется следующему закону:

$$\lg \tau[O_2]^n = A + (B/T),$$

где *А* и *В* — константы. С помощью этой формулы можно оценить длину зоны индукции *L<sub>i</sub>*, если учесть, что

$$L_i = \tau M a_0,$$

где *М* — число Маха переднего ударного фронта (т. е. скорость детонации ЧЖ), а  $a_0$  — скорость звука в смеси. Для многих газовых смесей выполняется соотношение

$$S \approx 0.6nL_i, \quad 10^2 < n < 10^3.$$
 (5.6)

Оценив S, можно определить  $d_{\min}$  по формуле (5.3).

Необходимо сделать несколько замечаний о возможной точности приведенных оценок, так как, например, не все смеси газообразных углеводородов с кислородом ведут себя в соответствии с уравнением (5.1). Топлива, отличающиеся повышенной стойкостью к детонации, дают более высокие значения  $d_c$ : так, для смесей метана и ацетона с кислородом при давлениях ниже атмосферного  $d_c \approx 18S$ . Однако более важное значение может иметь неопределенность коэффициента *n*, входящего в уравнение (5.6) ( $10^2 < n < 10^3$ ). Именно такой диапазон значений дают экспериментальные исследования гомогенных смесей

Таблица 5.3. Минимальные диаметры облака и критические энергии возбуждения детонации в неограниченных объемах в смесях различных топлив с кислородом и воздухом [258]

Топливо	Окисли- тель	<sup>d</sup> min, м [14]	<sup>d</sup> min, м [259]	Е <sub>с</sub> . Дж [259]
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	O <sub>2</sub>	>0,10	>0,04>0,11>0,20>0,27>0,39>0,51	$\begin{array}{c c} 3,8 \cdot 10^{-4} - 10^{-2} \\ 1,2 \cdot 10^{-2} \\ 7,2 \cdot 10^{-2} \\ 0,2 \\ 0,6 \\ 1,1 \\ \end{array}$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Воздух	>0,74 >1,25	>0,78 >1,95 >3,12 >11,7 >31,2 >58,5 >85,8 >109,6 >109,6 >398	$ \begin{array}{r} 1,6\\51\\1,3\cdot10^2\\7,6\cdot10^3\\1,2\cdot10^5\\7,6\cdot10^5\\2,5\cdot10^6\\5,1\cdot10^6\\4,2\cdot10^6\\2,3\cdot10^8\end{array} $

газообразных углеводородов с кислородом. При использовании других окислителей и в случае гетерогенных сред *п* может изменяться в гораздо более широких пределах. В настоящее время наиболее целесообразно использовать dmin для сравнительных оценок. В табл. 5.3 приведены значения d<sub>min</sub>, полученные пересчетом экспериментальных данных по критическим диаметрам [258], а также соответствующие значения  $E_c$ , измеренные для тех же смесей. Видно, что вслед за рядом топлив, составленным в порядке убывания детонационной способности в смесях с кислородом, идет аналогичный ряд, составленный для воздушных смесей тех же топлив. Это придает дополнительную уверенность в достоверности прогнозов  $d_{\min}$ ; более того, расчетные значения для воздушных смесей находятся в согласии с другими данными. Различия в критических энергиях, которые можно обнаружить, сопоставив приведенные в табл. 5.2 и 5.3 результаты для смесей различных топлив с кислородом, дают представление о типичном разбросе данных, получаемых различными исследователями.

#### 5.5. Минимальные энергии зажигания

Минимальные энергии зажигания дают предварительные сведения об условиях слабого инициирования детонационных волн. В предыдущих разделах отмечалось, что экспериментальные данные по детонационной способности имеются лишь для ограниченного ряда топлив, в основном газообразных, и для еще более ограниченного количества окислителей. Поэтому, когда необходимо оценить потенциальную взрывоопасность среды, чаще всего приходится обращаться к данным по воспламеняемости, выбор которых более широк. В этом смысле минимальную энергию зажигания можно рассматривать как эквивалент критической энергии инициирования детонации в неограниченных объемах и применять для классификации потенциальной взрывоопасности. К счастью, начиная с работ Баллала и Лефевра [260—265], достигнуто достаточно полное понимание смысла эмпирических зависимостей, связывающих минимальную энергию зажигания со свойствами среды. В результате стало возможным проводить вычисления приблизительной величины энергии зажигания для двухфазных систем, для которых экспериментальные данные весьма ограниченны.

Обычно минимальную энергию зажигания определяют, измеряя электрическую энергию искрового разряда. Из-за различия физических процессов, определяющих тепло- и массоперенос в искровых каналах и пламенах, целесообразно вкратце изложить концепцию минимальной энергии зажигания. Согласно этой концепции, электрическая энергия, выделяющаяся в искровом зазоре, создает внутри или вблизи него градиент температуры, аналогичный градиенту температуры в стационарно распространяющемся пламени. В результате на практике возникают определенные трудности при выборе ширины зазора, формы электродов, скорости и времени выделения энергии. Оптимальные значения этих параметров следует определять экспериментально: например, пламена, возникающие в узких зазорах, гаснут из-за отдачи тепла в электроды, поэтому оптимальная ширина зазора dopt обычно примерно вдвое больше максимального гасящего расстояния  $d_q$ . Кроме того, скорость выделения электрической энергии в зазоре влияет на количество энергии, диссипируемой в окружающую атмосферу и, следовательно, теряемой для процесса зажигания при образовании взрывной волны. Так, например, если ширина зазора сильно отличается от dopt либо скорость выделения энергии в разряде не достаточно высока, то энергия, необходимая для зажигания, может почти в 10 раз превышать Е<sub>min</sub>. Тем не менее экспериментальное или теоретическое определение Еmin позволяет получить полезные сведения относительно взрывоопасности топ-



Рис. 5.5. Теоретическая зависимость минимальной энергии зажигания для ряда топлив в воздухе от числа Сполдинга при  $p_0=1$  бар, d=50 мкм,  $\varphi=1$  и T=290 К [265].

лив, для которых не известны детонационные характеристики. В этом отношении особенно полезны результаты, которые получены Баллалом [265] и связывают  $E_{\min}$  с вполне доступной информацией о физических свойствах топлива. На рис. 5.5 приведены обобщенные данные по минимальным энергиям зажигания для двухфазных и гомогенных стехиометрических смесей ряда топлив с воздухом при атмосферном давлении. Гетерогенные смеси включали капли или твердые частицы диаметром около 50 мкм. Результаты измерений хорошо коррелируют с числом массопереноса Сполдинга

$$B = [q_{st}H + c_{pa}(T_g - T_b)] / [L + c_p(T_b - T_s)], \qquad (5.7)$$

где  $q_{st}$  — отношение массы топлива к массе воздуха в стехиометрической связи, H — теплота сгорания,  $c_{pa}$  — удельная теплоемкость воздуха,  $c_p$  — удельная теплоемкость топлива, L скрытая теплота испарения топлива,  $T_g$  — температура газа,  $T_b$  — температура кипения топлива,  $T_s$  — температура поверхности топлива.

Для приближенной оценки  $E_{\min}$  в случае стехиометрических смесей можно вычислить величину B по уравнению (5.7) и затем определить соответствующую величину  $E_{\min}$  по графику на рис. 5.5.

Для более точной оценки  $E_{\min}$ , а также для определения зависимости  $E_{\min}$  от состава смеси и размера частиц или капель

(5.9)

в двухфазной среде Баллал [265] рекомендует воспользоваться уравнением для гасящего расстояния  $d_q$ :

$$d_{q} = \sqrt{8\alpha} \left\{ \left[ \frac{C_{3}\rho_{p}D_{32}^{2}}{8C_{1}f^{2}(k/c_{p})\varphi \ln(1+B)} + \frac{12,5\alpha}{S^{2}_{u}} \right]^{-1} - \frac{9qC_{1}^{2}\varepsilon\sigma T^{4}p}{c_{p}\rho_{p}C_{3}^{3}fD_{32}\Delta T_{st}} \right\}^{-0,5},$$
(5.8)

зная которое, можно определить  $E_{\min}$  по формуле  $E_{\min} = \pi c_p \rho_a \Delta T d^3_q$ .

Здесь  $\alpha$  — коэффициент температуропроводности капель или частиц топлива,  $\rho$  — плотность,  $\varepsilon$  — излучательная способность частиц или капель,  $\varphi$  — коэффициент избытка горючего,  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана,  $C_1$  и  $C_3$  — соответственно отношения среднеповерхностного и среднеобъемного диаметров частиц к среднему диаметру Сотера,  $c_\rho$  — удельная теплоемкость топлива,  $D_{32}$  — средний диаметр Сотера, f — коэффициент набухания твердого топлива, k — коэффициент теплопроводности топлива,  $S_u$  — скорость ламинарного горения смеси, T — температура,  $\Delta T_{st}$  — перепад температуры в пламени стехиометрической смеси, индексы a и p относятся соответственно к воздуху и топливу.

Первое слагаемое в квадратных скобках в правой части уравнения (5.8) отражает вклад диффузии, второе слагаемое — вклад химических реакций, оставшийся член учитывает потери тепла на излучение.

Были выполнены обширные экспериментальные исследования минимальных энергий зажигания для покоящихся газовых смесей [8]. Последующие эксперименты, направленные на повышение точности измерения электрической энергии, подводимой к разряду, дали более низкие значения [266, 267]. Безусловно, наиболее полный обзор методов расчета минимальной энергии зажигания принадлежит Баллалу и Лефевру [264], которые приводят аналитические выражения, пригодные для расчета гасящего расстояния как для гомогенных, так и для гетерогенных смесей в покоящихся и движущихся системах. Эти формулы воспроизведены в табл. 5.4. Их можно использовать совместно с формулой (5.9) для вычисления параметра  $E_{min}$ .

Напомним, что для оценки величины  $E_{\min}$  необходимо знать скорость горения. В следующем разделе рассмотрены методы расчета скорости ламинарного горения; чтобы найти  $S_t$ , можно воспользоваться уравнением (5.24). Абдель-Гайед и Брадли [268] получили, по-видимому, более надежную зависимость между  $S_t$  и  $S_u$ , которая приведена на рис. 5.7. Она демонстрирует существование плато для  $S_t$  при возрастании турбулентности, что согласуется с возможностью погасания при очень высоких уровнях турбулентности.



Рис. 5.6. Скорости ламинарного горения топливно-воздушных смесей, когда распространение пламени контролируется физическими процессами (d = 30 мкм,  $p_0 = 1$  бар, T = 290 K,  $\varphi = 1$ ) [270].

#### 5.6. Скорости ламинарного горения

Имеется достаточно обширная информация по скоростям ламинарного горения газообразных топлив при атмосферном давлении в зависимости от состава смеси, содержания кислорода и природы различных разбавителей [8, 269]. Однако для гетерогенных и гибридных систем подобная информация весьма ограниченна. Недавно Баллал [270] предложил метод расчета скоростей горения гомогенных и гетерогенных систем. Рис. 5.6 демонстрирует очень хорошее согласие скоростей горения, рассчитанных по этому методу для топлив различных типов, с расчетными данными, полученными на основе числа массопереноса Сполдинга. В случае менее идеализированных ситуаций имеются веские причины ожидать, что теоретические результаты будут несколько хуже. К примеру, экспериментальные данные были получены для монодисперсных частиц и капель, а гравитационные эффекты были тщательно исключены из эксперимента. Интервал скоростей ламинарного горения газообразных топлив на практике много шире предсказываемого теорией, согласно которой верхний предел S<sub>u</sub>, достигаемый при стремлении В к бесконечности, как видно из рис. 5.6, лежит в интервале 40—45 см/с.

Несмотря на указанные ограничения, теория Баллала [270] может иметь широкое применение для различных практических ситуаций, за исключением случаев, когда существенный вклад

Тип смеси и условий	Уравнение	
Гомогенная, неподвижная	$d_q = 10\alpha/S_u$	(5.10)
Гомогенная, слабая турбулент- ность	$d_q = 10\alpha^{0.5} (\alpha + 0.08u' d_q)^{0.5} / (S_u - 0.16u')$	<b>(</b> 5.11 <b>)</b>
Гомогенная, сильная турбу- лентность	$d_q = 10\alpha/(S_t - 0.63u')$	(5.12)
Гетерогенная, монодисперсная, неподвижная, t=0, Ω=0	$d_q = D_{32} \left[ \frac{\rho_p}{\rho_a \varphi \ln (1+B)} \right]^{0,5}$	(5.13)
Гетерогенная, монодисперс- ная, неподвижная, t <sub>c</sub> конечно	$d_{q} = \left[\frac{(1-\Omega)\rho_{\rho}D^{2}_{32}}{\rho_{a}\varphi \ln(1+B)} + \left(\frac{10\alpha}{S_{u}}\right)^{2}\right]^{0,5}$	(5.14)
Гетерогенная, полидисперсная, неподвижная, <i>t</i> <sub>c</sub> конечно	$d_q = \left[\frac{C^{3}_{3}(1-\Omega)\rho_p D^{2}_{32}}{C_1 \rho_a \varphi \ln (1+B)} + \left(\frac{10\alpha}{S_u}\right)^{2}\right]^{0,5}$	(5.15)

I

Габлица 🗉	5.4.	Уравнения	для	расчета	гасящего	расстояния,	применимые	для	различн <b>ых</b>	смесей	и условий	течения	[264]
-----------	------	-----------	-----	---------	----------	-------------	------------	-----	-------------------	--------	-----------	---------	-------

$$\begin{split} & \Gamma \operatorname{erepore}_{Haa, nonuptemperhaa, t_e Ko^2}_{He uho} \quad d_q = \left[ 1 + (0,08u'd_q/\alpha) \right]^{0.5} \left\{ \frac{C^3_3(1-\Omega)\rho_p D^2_{32}}{C_1\rho_a \varphi \ln (1+B)(1+0,25C_s^{0.5} \operatorname{Re}^{0.5}\rho_{32})} + \left[ \frac{10\alpha}{(S_u - 0,16u')} \right]^2 \right\}^{0.5} \right. \end{split}$$

$$& \Gamma \operatorname{erepore}_{Haa, nonuptemperhaa, caabaa ryp by neurors, t_e = 0 \quad d_q = \left[ 1 + (0,08u'd_q/\alpha) \right]^{0.5} \left[ \frac{C^3_3(1-\Omega)\rho_p D^2_{32}}{C_1\rho_a \varphi \ln (1+B)(1+0,25C_s^{0.5} \operatorname{Re}^{0.5}\rho_{32})} \right]^{0.5} \quad (5.17) \quad \Gamma \operatorname{erepore}_{Haa, nonuptemperhaa, t_e Ko^2}_{Haa} \quad d_q = \frac{0.32 \operatorname{Pr} (1-\Omega)\rho_p D_{32}^{1.5u'0.5}}{Z\rho_a^{0.5}\mu_a^{0.5}\varphi \ln (1+B)} + \frac{10\alpha}{(S_t - 0,63u')} \quad (5.18) \quad \Gamma \operatorname{erepore}_{Haa, nonuptemperhaa, t_e Ko^2}_{Haa Haa ryp by neurons, t_e Ko^2} \quad d_q = \frac{0.32 \operatorname{Pr} (1-\Omega)\rho_p D_{32}^{1.5u'0.5}}{Z\rho_a^{0.5}\mu_a^{0.5}\varphi \ln (1+B)} + \frac{10\alpha}{(S_t - 0,63u')} \quad (5.18) \quad (5.19) \quad (5.19) \quad (5.19) \quad (5.19)$$

Ω — доля топлива, содержащаяся в виде пара; ν — коэффициент кинематической вязкости; μ — коэффициент динамической вязкости; μ<sub>a</sub> — коэффициент динамической вязкости воздуха; C<sub>2</sub> — отношение среднего диаметра частиц к среднему диаметру Сотера; Pr=c<sub>p</sub>μ/k — число Прандтля; Re<sub>D 32</sub> = u'D<sub>32</sub>/v; Z=C<sub>1</sub>C<sub>2</sub><sup>0,5</sup>/C<sub>3</sub><sup>3</sup>; S<sub>u</sub> — скорость ламинарного горения; S<sub>t</sub> — скорость турбулентного горения; u' — среднеквадратичная пульсационная скорости течения. Другие символы определены выше.

в нагрев смеси вносит тепловое излучение горячих поверхностей. Для вычисления S<sub>u</sub> можно воспользоваться толщиной зоны реакции δ<sub>r</sub>:

$$\delta_{r} = \alpha_{g}^{0,5} \left\{ \left[ \frac{C_{3}^{3} \rho_{j} D_{32}^{2}}{8f^{2} C_{1}(k/c_{p})_{g} \varphi \ln (1+B)} + \frac{\alpha \Delta T_{r}}{S^{2}_{g} \Delta T_{pr}} \right]^{-1} - \frac{9q C_{1}^{2} \varepsilon \sigma T^{4}_{p}}{c_{pg} \rho_{j} C_{3}^{3} f D_{32} \Delta T_{r}} \right\}^{-0,5}.$$
(5.20)

Если известно  $\delta_r$ , то скорость ламинарного горения можно вычислить по формуле

$$S_{u} = (\alpha \Delta T_{r}) / (\delta_{r} \Delta T_{pr}).$$
(5.21)

В уравнении (5.20) индекс g относится к газу, Sg — скорость ламинарного горения газов, выделяющихся из частиц или капель топлива. В случае частиц металлов (таких, как алюминий и магний) S<sub>g</sub> — скорость ламинарного горения паров металла, выделяющихся из частиц. Скорость горения таких материалов, как уголь, углерод, пластические массы с преимущественным содержанием углеводородов, мучная пыль и др., в основном контролируется медленным окислением окиси углерода в газовой фазе; для них в качестве Sg рекомендуется брать скорость ламинарного горения окиси углерода. При выполнении расчетов по формуле (5.20) значения входящих в нее параметров k,  $c_p$  и о с индексом g следует брать при температуре, промежуточной между температурой воспламенения и температурой зоны реакции. Обозначения параметров, входящих в уравнения (5.20) и (5.21), остаются прежними, а индексы r и pr относятся соответственно к зоне реакции и зоне, предшествующей воспламенению.

Наконец, в табл. 5.5 даются краткие рекомендации, позволяющие оценить наиболее вероятные уровни скоростей ламинарного горения для различных систем. Данные для всех смесей, кроме гомогенных газовых, взяты из работы [270]; для гомогенных газовых смесей даются экспериментальные данные. Влияние начальных давлений и температуры на расчетные скорости горения определяется относительным вкладом члена, отвечающего за массоперенос [первый член в квадратных скобках в уравнении (5.20)], и члена, учитывающего потери тепла на излучение. Как показал анализ результатов измерения  $S_u$  в метано-воздушных смесях [271],  $S_u$  изменяется пропорционально квадратному корню из начальной температуры смеси. Для гетерогенных давления и температуры на скорость ламинарного горения отсутствуют.

#### 5.7. Степень расширения

На этом этапе целесообразно рассмотреть степень расширения є, которая равна отношению плотностей исходной смеси и продуктов сгорания. Этот параметр понадобится ниже при анализе начальной стадии ускорения пламен. Очевидно, что є зависит от температуры пламени T<sub>f</sub> и изменения числа молей продуктов относительно исходных реагентов; в случае гетерогенных систем значительный вклад в величину є дает фазовое превращение топлива. Конечная температура пламени определяется теплотой сгорания или разложения конкретного топлива и составом смеси. Тем не менее можно дать некоторые приближенные оценки, которые достаточно точны для газообразных топлив и менее надежны в случае гетерогенных систем. Для топливновоздушных смесей вблизи стехиометрии типичные температуры пламени составляют около 2300 К, для аналогичных смесей с кислородом — около 3300 К. Для смесей вблизи бедного предела воспламенения температуры пламени лежат в интервале 1600 < T<sub>f</sub> < 1900 К, причем нижняя граница температурного ин-

Топливо или топ- ливная смесь	S <sub>и</sub> , м/г					
	в отсут- ствие окис- лителя	в смеси с воз- духом	в смеси с кислородом			
Саморазлагающие- ся топлива (напри- мер, С <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) Мелкодисперсные	>0,1	$0,05 < S_u < 0,2$	Слабо возрастает, так как			
газовые взвеси Капельные взвеси		0,2 <su<0,35< td=""><td>влияние более высокой темпе- ратуры компенсируется увели- чением потерь на излучение Возрастает не более чем в два раза, так как потери на излу-</td></su<0,35<>	влияние более высокой темпе- ратуры компенсируется увели- чением потерь на излучение Возрастает не более чем в два раза, так как потери на излу-			
Гибридные капель- ные взвеси с па-		$0,3 < S_u < 0,4$	чение ограниченны из-за низ- кой температуры кипения боль- шинства топлив Такое же увеличение прибли- зительно в два раза			
ром Гомогенные газо- вые смеси		<0,5ª)	1,0 <su<4,0<sup>6)</su<4,0<sup>			

Таблица	5.5.	Типичные	значения	скоростей	ламинарного	горения
---------	------	----------	----------	-----------	-------------	---------

а) Для стехиометрических воздушных смесей водорода и ацетилена  $S_{\mu}$ >1,0 м/с.

<sup>&</sup>lt;sup>б)</sup>Для стехиометрических кислородных смесей водорода и ацетилена S<sub>и</sub>~10 м/с.

тервала отвечает топливам с низким молекулярным весом. Эти же оценки пригодны для газокапельных взвесей с каплями достаточно малого диаметра ( $\leq 10$  мкм), которые сгорают аналогично предварительно перемешанным системам, и, по-видимому, для аэровзвесей мелкодисперсных пылей, которые газифицируются с выделением горючих газов при температурах, гораздо меньших температуры пламени. Примером может служить угольная пыль [272, 273]. Для порошков металлов, которые испаряются при высоких температурах, и для крупных нелетучих углеродистых частиц потери на излучение вызывают уменьшение температуры пламени.

При оценках взрывобезопасности предприятий чаще всего приходится иметь дело с бедными воздушными смесями. В этом случае для гомогенных смесей эффект изменения числа молей в процессе горения сводится к минимуму. Напротив, для саморазлагающихся топлив (таких, как озон и перекись водорода), а также для смесей высокомолекулярных углеводородов с кислородом указанное изменение числа молей может вносить существенный вклад в степень расширения. Для гетерогенных газовзвесей увеличение объема, связанного с газификацией, вносит более существенный вклад в степень расширения. Однако поскольку невозможно установить точный состав газов, выделяемых такими материалами, как уголь, мука, пластмассы на углеводородной основе (в действительности состав выделяемых газов может сильно изменяться в зависимости от скорости нагрева частиц), то нельзя дать общую оценку вклада газификации в степень расширения. Даже для углеводородных жидкостей в виде капель степень расширения может возрастать из-за крекинга молекул исходного топлива в газовой фазе, предшествующего горению. Таким образом, каждый конкретный случай следует рассматривать отдельно.

## 5.8. Детонация, возбуждаемая ускоряющимися пламенами

Хотя при экспериментальном исследовании детонационных волн обычно применяют сильное инициирование (главным образом, чтобы уменьшить размеры экспериментальных установок), при случайных взрывах на химических предприятиях детонационные волны чаще всего инициируются ускоряющимися пламенами. Следовательно, теоретический анализ развития детонации от начального очага горения и выяснение влияния, которое могут оказать на этот процесс свойства среды и вид оболочки, имеют большое значение для практики. Особый интерес представляет расстояние между точками, где начинается горение и где окончательно формируется стационарная детонационная волна. К примеру, можно предложить проект взрывобезопасного предприятия, в котором предусмотрено, чтобы длины трубопроводов были меньше минимального расстояния, необходимого для формирования детонационной волны, для любого состава и давления, возможных при его эксплуатации. Расстояние, необходимое для формирования детонационной волны, позволяет также определить, на каких участках трубопровода применение ингибиторов и ловушек пламени даст наибольший эффект. Кроме того, если имеется оценка средней скорости детонации на этом расстоянии, то можно определить время, требуемое для распыления пламягасящих составов. И наконец, при увеличении длины преддетонационного участка повышается вероятность наложения давлений, ведущего к возникновению аномально высоких давлений.

Длины преддетонационных участков измерялись для ряда газообразных топлив и нескольких окислителей [172, 174, 177, 274, 275]. Так как по мере приближения состава смеси к пределам детонации длина преддетонационного участка должна резко возрастать, то этот эффект может быть использован для определения пределов детонации. Однако известно лишь несколько попыток использовать обобщение результатов исследований для предсказания зависимости длины преддетонационного участка от таких параметров, как диаметр трубы [112, 276]. В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть, каким образом можно расширить теорию формирования ударной волны при ускорении пламени в замкнутом объеме, с тем чтобы описать стадию формирования детонации. Будет показано, каким образом можно получить полезные сведения относительно характера изменения длины преддетонационного участка в зависимости от природы молекул топлива и состава топливно-кислородных смесей.

Следуя теории [112], рассмотрим пламя, имеющее скорость  $v_i$ , как ускоряющийся поршень, который создает в исходной среде градиент скорости течения от значения  $U = \beta v_i$  непосредственно перед пламенем до величины U=0 в наиболее отдаленной точке, куда успевает дойти волна давления. Уравнения, которые описывают возникающее движение, можно решить, задаваясь различными значениями постоянной  $\beta$ . Наиболее приемлемое из этих значений зависит от формы и структуры пламени, однако чаще всего используется  $\beta=0,9$ . Решения, позволяющие рассчитать время и расстояние, на котором впервые появляется ударный фронт, получены при следующих видах ускорения пламени: 1) постоянное ускорение:  $g_i = dv_i/dt = \text{const}$  [277]; 2) ускорение возрастает пропорционально квадрату времени:  $g_i = k^2 t^2$  [277], где k — постоянная и t — время; 3) ускорение возрастает экспоненциально со временем:  $g_i = v_{i0}c \exp(ct)$  [278], где  $v_{i0}$  — начальная скорость пламени и c — постоянная.

Для наших целей достаточно рассмотреть случай  $g_i = \text{const.}$ Следующие формулы позволяют оценить расстояния от точки, где возникает пламя, до точки, где находится пламя в момент формирования ударной волны  $(X_f)$ , и до точки, где формируется ударная волна  $(X_s)$ , в зависимости от отношения удельных теплоемкостей реагентов  $\gamma$ , скорости звука в исходной смеси c, отношения скорости течения непосредственно перед пламенем к скорости пламени  $\beta$  и ускорения пламени  $g_i$ :

$$X_{f} = 2c^{2} / [(\gamma + 1)^{2} \beta^{2} g_{f}], \quad X_{s} = \beta(\gamma + 1) X_{f}.$$
 (5.22), (5.23)

Таким образом, если известна связь между  $X_s$  и длиной преддетонационного участка  $X_d$ , то эти формулы позволяют определить  $X_d$  по имеющимся свойствам исходной среды.

Указанную связь, по-видимому, легче всего получить, рассмотрев различные процессы, вызывающие ускорение пламен в трубах с гладкими стенками. На начальных стадиях горения скорость пламени возрастает из-за ограничения объема продуктов сгорания. На этой начальной, сферически-симметричной фазе распространения скорость пламени будет зависеть от произведения скорости ламинарного горения на степень расширения ε, равную ρ<sub>и</sub>/ρ<sub>b</sub>. Типичные величины этого произведения для детонационноспособных сред удовлетворяют соотношению εS<sub>u</sub> ≤ 15 м/с. При подходе пламени к стенкам трубы развивается течение реагентов, которое дополнительно накладывается на скорость распространения пламени. Дальнейшее ускорение пламени на этой стадии может быть вызвано увеличением поверхности пламени. Из-за повышения скорости течения реагентов развивается турбулентность и происходит дальнейшее ускорение пламени, связанное с переходом к скорости турбулентного горения  $S_t$ .

Предложено несколько формул, описывающих связь между S<sub>u</sub> и S<sub>t</sub>. Чаще всего используется следующая:

$$S_t = S_u + \{ 2S_u u' [ 1 - (S_u/u')(1 - \exp(-u'/S_u)) ] \}^{0,5},$$
 (5.24)

где u' — масштаб скорости турбулентных пульсаций. Как правило, отношение  $S_t/S_u$  возрастает до значений не более 15 при увеличении u'. Как видно из рис. 5.7, на котором приведены экспериментальные данные различных авторов по зависимости  $S_t$  от u' [268], увеличение u' сверх определенного значения не вызывает дальнейшего роста  $S_t$ . Эта закономерность согласуется с концепцией, которая объясняет явление погасания чрезмерно сильным растяжением пламени при высоких уровнях турбулентности.

Как показывает анализ, ударная волна образуется впервые, когда скорость пламени приближается к скорости звука в неуплотненной реагирующей смеси, например в случае бедных


Рис. 5.7. Результаты экспериментальных исследований, устанавливающие связь между скоростями турбулентного и ламинарного горения при 500< <Re<750 [268].

смесей, когда  $v_f \approx 300$  м/с. Скорости ламинарного горения  $S_u$ детонационноспособных сред изменяются в достаточно широких пределах, скажем, от 0.5 до 5 м/с, где нижние значения скоростей отвечают плохо детонирующим смесям и саморазлагающимся топливам. В случае легко детонирующих смесей образование ударной волны должно происходить прежде, чем будет достигнута максимальная скорость пламени: таким образом. ускорение пламени продолжается в течение фазы перехода, которая начинается с возникновения ударной волны и заканчивается образованием самоподдерживающейся детонации. Кроме того, определенный вклад в ускорение пламени будет вносить разогрев сжатого вещества за ударной волной, который может приводить к воспламенению и появлению вторичного пламени в газе перед первичным пламенем. Этому эффекту, возможно, содействует появление предпламенных реакций, изменяющих состояние газа в этой зоне [105]. В случае газовзвесей, образованных пылями и, возможно, капельными жидкостями, увеличение плотности среды будет приводить к увеличению эффективного поглощения тепла, излучаемого первичным пламенем, и, следовательно, к увеличению скорости, при которой частицы достигнут своей температуры воспламенения. Таким образом, разумно предположить, что большая часть длины преддетонационного участка связана с формированием фронта первичной ударной волны.



Рис. 5.8. Значения эффективного ускорения пламени, вычисленные по временам индукции и длинам участка перехода горения в детонацию в условиях замкнутого объема [279].

Рис. 5.9. Измеренные [177] и расчетные [112] значения длины преддетонационного участка, необходимой для формирования ударных волн в смесях ацетилена с кислородом.

Итак, задача определения длины преддетонационного участка сводится к получению надежных оценок ускорения пламени и зависимости ускорения от времени. Пауэл и др. [279] измерили времена и расстояния, необходимые для формирования детонационных волн в смесях различных углеводородных топлив с кислородом, воздухом и закисью азота при давлении 1 бар в узких трубах (внутренним диаметром 26 мм). Средние величины ускорения, измеренные в этих опытах, представлены на рис. 5.8 в виде зависимости  $g_f$  от  $\varepsilon S_{\mu}$  в логарифмических координатах. Так как  $S_u$  и  $S_t$  связаны друг с другом [например, уравнением (5.24)], то выбору величины S<sub>u</sub> В качестве основной переменной не следует придавать особого значения. Как видно из рис. 5.8, между величинами  $g_f$  и  $\varepsilon S_u$  существует вполне однозначное соотношение, которое можно использовать для оценки g<sub>f</sub> в топливно-кислородных смесях, находящихся в трубах малого диаметра, если известны соответствующие скорости ламинарного горения и степень расширения.

Чтобы проверить, насколько универсальный характер носит установленное соотношение между  $g_f$  и  $\varepsilon S_u$ , мы сравнили результаты расчетов длин преддетонационного участка ( $X_s$ ), выполненных на его основе, с экспериментальными значениями



Рис. 5.10. Измеренные [177] и расчетные [112] значения длины преддетонационного участка в водородно-кислородных смесях.



Рис. 5.11. Измеренные [177] и расчетные [112] значения длины преддетонационного участка в метано-кислородных смесях.

(X<sub>d</sub>), полученными различными группами исследователей [177, 274]. Эксперименты были выполнены в трубах меньшего диаметра (15 мм), чем в случаях тех, данные которых использованы при построении графика на рис. 5.8. По рис. 5.9-5.11 можно сопоставить величины X<sub>s</sub> (сплошные линии) и X<sub>d</sub> (кружки) для смесей ацетилена, водорода и метана с кислородом. Значения X<sub>s</sub> рассчитаны по уравнениям (5.22) и (5.23) с использованием  $\beta = 0,9$  и значений  $g_i$ , основанных на соответствующих данных по  $S_u$  и  $\varepsilon$ . Видно, что расчетные кривые  $X_s$  не только позволяют с приемлемой точностью оценить измеренные значения  $X_d$ , но также демонстрируют ожидаемое резкое увеличение расстояния, необходимого для формирования детонационной волны, при подходе к бедному и богатому пределам. Фактически очень хорошее согласие наблюдается для богатого предела; что касается бедного предела, то для смесей ацетилена с кислородом расчетные значения оказались слишком заниженными, а в случае метана и водорода — завышенными. Это можно объяснить значительной разницей в числах Льюиса (отношение коэффициентов температуропроводности и диффузии) для бедных и богатых смесей, которые оказывают сильное влияние на уско-



Рис. 5.12. Влияние начального давления на длину преддетонационного участка при детонации чистого ацетилена в замкнутом объеме [147].

рение пламени. Сопоставление, проведенное в работе [172] для смесей ограниченного ряда топлив с воздухом и закисью азота при давлении около 1 бар, позволило получить довольно приемлемую, хотя и несколько худшую оценку  $X_d$  для детонации в трубах малого диаметра. Однако комбинация значений  $g_i$ , приведенных на рис. 5.8, и формул (5.22) и (5.23) оказывается недостаточной, чтобы правильно оценить длину преддетонационного участка для газов, которые разлагаются с выделением тепла в отсутствие кислорода: расчетные значения почти в 10 раз превышают измеренные. Естественно предположить, что в саморазлагающихся средах ускорение пламен определяется другими механизмами.

Ацетилен — единственный пример саморазлагающегося газа, для которого имеются обширные данные по длинам преддетонационного участка [174]. На рис. 5.12 приведены обобщенные данные по влиянию начального давления на ллину участка инициирования. Кривая 1 отвечает условиям образования дефлаграции, а кривая 2 — детонации. Расстояние между кривыми 1 и 2 по горизонтали можно рассматривать как расстояние, необходимое для формирования детонации. Видно, что по мере уменьшения начального давления кривые сближаются. Это означает, что при низких давлениях становится возможной лишь дефлаграция.

# 5.9. Влияние начальных температуры и давления среды на длину преддетонационного участка

Экспериментальные данные по влиянию начального давления на расстояние, необходимое для формирования стационарной детонационной волны, весьма ограниченны [280]; еще меньше



Рис. 5.13. Влияние начальных давлений и температуры на длину преддетонационного участка в различных топливно-кислородных смесях [172, 177].  $1 - 1,5H_2+O_2$ , 473 K;  $2 - 1,5H_2+O_2$ , 311 K;  $3 - H_2+N_2O$ , 311 K;  $4 - CH_4+$ +5,67O<sub>2</sub>, 313 K;  $5 - 2CO+O_2$ , 313 K.

информация о влиянии начальной температуры. Исследование влияния давления, выполненное в стехиометрической смеси водорода с кислородом и в смеси  $C_2H_2+2,5O_2+4N_2$ , показало, что в первом случае длина зоны индукции, составляющая 0,7 м при давлении 1 бар, уменьшается вдвое при возрастании давления до 5 бар. Увеличение давления смеси ацетилена с кислородом и азотом привело к еще более сильному эффекту [281]. В трубе диаметром 16 мм увеличение давления от 1 до 4 бар вызвало уменьшение длины преддетонационного участка от 0,52 до 0,18 м.

На рис. 5.13 приведены результаты измерений величины  $X_d$ в зависимости от начальных температуры и давления смеси [177]. Они подтверждают результаты более раннего исследования, свидетельствующие об уменьшении  $X_d$  при увеличении начального давления  $p_0$  [140], и могут быть представлены с помощью следующей аналитической зависимости:

$$X_d = k/p_0^m$$

(5.25)

где *k* — константа, 0,4 < *m* < 0,8. Результаты для топлив, способных разлагаться в отсутствие кислорода, гораздо труднее представить в компактном виде. В случае чистого ацетилена наблюдается значительный разброс данных, поэтому, учитывая рис. 5.12, можно предположить, что  $X_d$ , по-видимому, не зависит от давления. Однако в случае перекиси водорода экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (5.25) при m=0,5 [140].

Интересно отметить, что, согласно формулам (5.22) и (5.23), полученным путем теоретического анализа ускоряющихся пламен, отсутствуют какие-либо очевидные причины, позволяющие объяснить сильное влияние давления на величину  $X_d$ . В общем случае увеличение давления в диапазоне от 0,1 до 5 бар должно оказывать сравнительно слабое влияние на  $S_u$  и  $\varepsilon$  и, следовавательно, на  $g_f$ . Лишь для смесей таких топлив, как водород и ацетилен, которые отличаются сравнительно высокими скоростями ламинарного горения,  $S_u$  возрастает при увеличении давления, однако при этом можно ожидать снижения степени расширения. Остается предположить, что изменение начального давления смеси воздействует на развитие турбулентности, что приводит к изменению зависимости, связывающей  $S_u$  и  $S_t$  согласно уравнению (5.24).

Изменение начальной температуры в случае стехиометрических смесей водорода с кислородом приводит к увеличению X<sub>d</sub> от 0,6 м при 288 К до 0,73 м при 398 К; при температурах выше 573 К Ха возрастает до значений более 1 м либо происходит полное подавление детонации [282]. Однако результаты, приведенные на рис. 5.13 [177], показывают, что для смеси 1,5 H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> повышение температуры на 160 К не вызывает существенных изменений величины X<sub>d</sub>, т. е. таких, которые выходили бы за пределы экспериментального разброса. Обращение к формуле, которая определяет расстояние, необходимое для формирования ударной волны, приносит мало пользы. Дело в том, что изменение начальной температуры будет влиять на S<sub>u</sub> и є и, следовательно, на g<sub>f</sub>. Кроме того, повышение температуры исходной смеси приводит к увеличению скорости звука в ней (приблизительно на 50% при подъеме температуры на 160 К в смеси  $1,5 H_2O + O_2$ ) и, как следствие, к росту  $X_d$ . Однако последний эффект может компенсироваться увеличением S<sub>u</sub> и є при повышенных температурах, что приводит к возрастанию g<sub>f</sub>.

### 5.10. Влияние диаметра трубы на длину преддетонационного участка

Нет оснований считать, что механизмы, определяющие ускорение пламен в трубах большого диаметра, чаще всего встречающихся на химических предприятиях, аналогичны тем механизмам, которые действуют в трубах диаметром не более 50 мм.



Рис. 5.14. Зависимость длины преддетонационного участка от диаметра трубы в смесях природного газа с воздухом [47].

Так, например, даже при идеализированных условиях влияние вязкого сопротивления на стенках труб большого диаметра, уменьшающее ускорение пламени, будет существенно слабее, чем в трубах малого диаметра. Кроме того, смыкание турбулентных пограничных слоев за ударной волной, распространяющейся по нереагирующему веществу, будет происходить с тем большей задержкой, чем больше диаметр трубы. Далее, нельзя забывать о возможных эффектах, связанных со стратификацией смесей в трубах большого диаметра, а также обусловленных большей шероховатостью поверхности таких труб.

Экспериментальные данные о влиянии диаметра труб на  $X_d$ в какой-то мере неоднозначны, так как могут включать скрытые эффекты случайных изменений других переменных, таких, как шероховатость стенок. Существуют определенные указания на то, что при увеличении диаметра трубы изменяются механизмы, определяющие ускорение пламени. Для труб малого диаметра убедительно показано, что  $X_d$  пропорционально квадратному корню из диаметра трубы d. На рис. 5.14 приведены результаты экспериментального исследования в стехиометрической смеси природного газа с воздухом в трубах диаметром до 102 мм [47]. Эти результаты наилучшим образом аппроксимируются аналитической зависимостью  $X_d = Kd^{0.44}$ , где K — постоянная. Сходная зависимость  $X_d = 0.47 \sqrt{d}$  была получена для смесей различных топлив с кислородом и азотом в трубах диаметром не более 51 мм [283]. Для таких труб имеются две группы противоречивых данных: 1) Боллинджер и др. [172, 177, 274], исследуя смеси различных топлив и окислителей, показали, что только для богатых смесей водорода с окислителями длина преддетонационного участка зависит от диаметра трубы; 2) изучение детонационных волн в смесях сероуглерода с кислородом [284] обнаружило существование прямо пропорциональной зависимости  $X_d$  от диаметра, что согласуется с зависимостью  $X_d = Kd$ , установленной для труб большого диаметра в случаях смесей водорода, метана, азота и окиси азота ( $50 \le d \le 500$  мм) [285], смесей метана и водорода с воздухом ( $d \le 400$  мм) [288] и смесей пропана и этилена с воздухом (тот же диаметр) [275].

Попытки теоретически рассчитать влияние диаметра трубы на длину преддетонационного участка привели лишь к частичному успеху. Например, авторы работы [286] предположили, что в случае мелкодисперсных газовзвесей указанное влияние может быть обусловлено смыканием пограничных слоев за ударной волной, генерируемой ускоряющимся пламенем. Простейшая формула, описывающая увеличение толщины турбулентного пограничного слоя  $\delta$  в зависимости от расстояния за ударной волной X, имеет следующий вид [287]:

$$\delta = 0,22X^{0,8}(\mu/\rho_0)^{0,2}$$

где  $\mu$  — коэффициент динамической вязкости среды за ударным фронтом,  $\rho_0$  — плотность среды перед ударной волной. Приняв, что  $\delta$  = 0,5*d*, получим из уравнения (5.26) оценку

$$X_d = \frac{d^{1,25}}{[0,36(\mu/\rho_0)^{0,25}]},$$
(5.27)

которая приближенно согласуется с экспериментальными данными, полученными в трубах большого диаметра. Очевидно, что для решения вопросов о возможном изменении механизма при увеличении диаметра трубы и влиянии природы детонационноспособной среды на это изменение потребуются обширные дополнительные исследования. Необходимость таких работ подтверждается наблюдением, что скорость детонационной волны, стационарно распространяющейся в топливно-воздушной смеси, возрастает приблизительно вдвое, если диаметр трубы увеличивается от 13 до 51 мм (рис. 5.14). Это означает, что при анализе образования детонации в трубах диаметром менее 50 мм желательно учитывать потери энергии [47].

### 5.11. Влияние добавок на длину преддетонационного участка

Резкое увеличение длины преддетонационного участка при отклонении состава смеси от стехиометрии уже обсуждалось в разд. 5.8. Имеется лишь ограниченная информация о действии

(5.26)

инертных добавок, отличных ОТ топлива И окислителя. Елинственное систематическое исследование влияния ряда добавок на длину преддетонационного участка выполнено Σ для смесей ацетилена и пента- 🛽 на с кислородом при искровом 🗑 воспламенении [288]. Горючая 3 смесь при атмосферном давле-нии помещалась в стеклянные трубки внутренним диаметром ние степени раз- ਸ਼ੁ стехиометрической ਬ 9 мм. Влияние степени бавления смеси ацетилена с кислородом 5 различными газами иллюстри- ё рует рис. 5.15. Хотя в отсутст- ₽ преддето- 着 вие добавок длина национного участка не измерялась, оценка дает значение около 0,05 м [177]. Как видно из приведенного графика, введение добавок оказывает сильное влияние на длину преддетонационного участка. хотя остается неясным, обусловле-HO ЛИ это уменьшением скорости ламинарного горения, уменьшением температуры ударно-сжатого газа при дан-



Рис. 5.15. Влияние добавок на длину преддетонационного участка в смесях  $C_2H_2+2,5O_2+zM$  [288]. 1-M= $=CO_2$ ;  $2-M=N_2$ ; 3-M=Ar; 4- $M=C_2H_2$ ;  $5-M=O_2$ .

ной скорости пламени или (что более вероятно) сочетанием обоих факторов.

Конечно, важное значение имеют тепловые эффекты: такие добавки, как углекислый газ, снижают температуры продуктов сгорания и ударно-сжатого газа и наиболее эффективно ингибируют формирование детонационного фронта. В этом отношении особенно эффективен пентан. Тем не менее при низких содержаниях добавок наблюдаемые эффекты носят, по-видимому, аномальный характер: добавки кислорода, топлива и аргона оказывают сравнительно близкое действие. Введение в количестве 0,5—1,0% антидетонационных добавок тетраэтилсвинца и двуселенистого этила оказывает химическое действие, приводящее к уменьшению длины преддетонационного участка в смесях, разбавленных азотом, но не влияет на смеси, разбавленные углекислым газом. Известно, что смеси тетраэтилсвинца с кислородом способны детонировать [182]; следовательно, вполне возможно, что этот результат относится к детонации смеси, в которой сама антидетонационная добавка служит топливом.

# 5.12. Влияние шероховатости поверхности трубы и различных препятствий на ускорение пламени

В предыдущих разделах уже отмечалось, что турбулентность способствует ускорению пламени. Однако установление количественных закономерностей, связывающих турбулентность и шероховатость поверхности труб для совокупности условий, наиболее типичных для химических предприятий, связано со значительными трудностями. Для оценки величины ожилаемых эффектов можно воспользоваться известными данными по уменьшению X<sub>d</sub> при введении в трубу проволочной спирали. Спираль, состоящая из нескольких десятков витков проволоки диаметром 1 мм с шагом 5 мм, может дать уменьшение длины преддетонационного участка раз в 10 (но не более) в трубах диаметром 10—100 мм. Столь значительное уменьшение X<sub>d</sub> означает, что спираль эффективно действует не только на начальной стадии ускорения, но также в период, следующий за образованием первичной ударной волны. На этой стадии локальные отражения ударной волны от шероховатостей могут способствовать ускорению воспламенения и образованию вторичного пламени вблизи первичного ударного фронта, тем са-мым облегчая переход в детонацию [200]. Проведенное недавно исследование, в котором рассматривался процесс ускорения цилиндрически-расходящихся пламен на препятствиях, имеющих размеры такие же, как размеры типичных спиралей Щелкина [289-291], или несколько большие их, обнаружило важную роль регулярности расстояния между препятствиями. Например, ускорение, вызванное введением в трубу одиночного препятствия, затухает, и на некотором расстоянии ниже препятствия пламя распространяется с нормальной скоростью. И только когда использовалось определенное количество регулярно расположенных препятствий, наблюдался кумулятивный эффект: задержка воспламенения смеси в вихревом следе позади каждого препятствия играла основную роль ускорении В пламени.

Полезно дать общее представление о возможных эффектах шероховатости поверхности, которые могут встретиться на химических предприятиях. Например, следует помнить, что в отложениях пыли, которые накапливаются на дне протяженных прямых участков трубопроводов, используемых для пневматической транспортировки сыпучих материалов, часто создаются регулярные волнистые структуры. Их влияние может быть ней-

трализовано, если скорость транспортирующего воздушного потока достаточно высока, а поток — развитый турбулентный. Иногда на предприятиях применяют гофрированные расширяющиеся трубы, однако сходство со спиралью Щелкина делает применение их на предприятиях, где обрабатывают горючие вещества, нежелательным. Практика изготовления из мягкой стали участков изгиба трубопроводов в форме угловых прямых секций без закруглений также не подходит, если не приняты необходимые меры предосторожности с применением внутренней сварки. Обычно для оценки расстояний, на которых эффективна инжекция ингибиторов горения, или выявления участков, где внутренние напряжения впервые достигают значений, соответствующих детонации ЧЖ, применяются данные, получаемые на экспериментальных установках. При переносе результатов на натурные условия, как правило, следует уменьшить Х<sub>d</sub> вдвое, с тем чтобы учесть более высокую шероховатость внутренней поверхности трубопроводов, применяемых на промышленных предприятиях. Однако если принять во внимание возможность поджатия смеси, которая обсуждается в разд. 5.13, то следует иметь в виду, что это поджатие тем вероятнее, чем больше индукционное расстояние. Таким образом, применение указанного поправочного множителя требует определенной осторожности.

## 5.13. Поджатие смеси (каскадный эффект)

Если расстояние, необходимое для формирования детонации, сравнимо с длиной трубопровода, то волна может возникнуть в предварительно сжатой среде. Это может привести к появлению внутри трубы давлений, существенно превышающих давления, которые генерируются, когда детонационная волна ЧЖ распространяется по среде при том же начальном давлении. Вероятность поджатия смеси возрастает при увеличении длины преддетонационного участка, поэтому его целесообразно рассмотреть именно в данной главе. Хотя потенциальная опасность поджатия смеси признается давно, его достоверные примеры трудно найти как в экспериментальных условиях, так И при аварийных взрывах на производстве [292]. Наиболее часто указанный эффект учитывался при детонации чистого ацетилена, а также при передаче взрыва по трубопроводу, соединяющему два сосуда, которые вместе с трубой заполнялись горючей смесью [293].

Легче всего рассмотреть процесс в условиях, когда торец трубы, противоположный источнику воспламенения, закрыт или соединен с сосудом-реактором. По мере ускорения пламени, сформировавшегося вблизи воспламенителя, в трубе устанавливается градиент давления. Ударная волна может возникнуть либо в потоке газа, движущегося к закрытому торцу трубы, либо после отражения и наложения волн давления у закрытого торца. В последнем случае возникшая волна будет распространяться в противоположном направлении, в сторону воспламенителя. Наиболее высокие давления, по-видимому, генерируются именно в этом случае, когда в детонацию переходит отраженная ударная волна. Из-за градиента давления коэффициент усиления будет изменяться вдоль трубы, причем его наибольшую величину следует ожидать вблизи фронта пламени. По приближенной оценке коэффициент усиления давления составляет, повидимому, 2—5.

Ситуация, когда конец трубы соединен с сосудом-реактором, более сложна из-за изменения площади сечения оболочки. Рольтакого изменения несущественна на начальных стадиях повышения давления, когда скорость этого повышения мала, но становится важной при ослаблении ударной волны [294, 295] или детонации [35, 89], выходящей в сосуд. Ослабление детонационных волн при расширении трубы рассмотрено в гл. 6. Здесьже достаточно напомнить, что часть фронта исходной детонационной волны успевает распространиться на некоторое расстояние в глубь сосуда большого диаметра, прежде чем волны разрежения достигнут оси симметрии. Уменьшающаяся область высокого давления продолжает существовать в сосуде-реакторе на расстояниях до 10 диаметров трубы.

С рассмотренными видами поджатия смеси близко связаны различные эффекты, которые происходят при образовании «прямых» детонационных волн, бегущих в направлении распространения пламени. Хорошо известно, что аномально высокие давления могут развиваться на небольших расстояниях от плоскости, где непосредственно формируется детонация. Соответствующий случай был зафиксирован при формировании детонации в смесях аммиака с закисью азота в трубах диаметром 85 мм [161]. Механизм развития высоких давлений можно пояснить с помощью рис. 5.16. В момент формирования «прямой» детонационной волны возникает также ретонационная волна, которая распространяется в обратном направлении, пробегает по сгоревшей смеси и отражается от закрытого торца трубы. Из-за высокой скорости звука в реагирующей смеси отраженная ретонационная волна догоняет «прямую» детонационную волну. В течение короткого промежутка времени, до ослабления, вызванного приходом веера волн разрежения, результирующий фронт оказывается сильно пересжатым. Амплитуда аномальных напряжений и длина участка трубы, на котором реализуются эти напряжения, зависят от природы среды, размеров трубы и положения воспламенителя относительно закрытого торца тру-



Рис. 5.16. Генерация высоких давлений вблизи закрытого конца трубы, где происходит воспламенение, при отражении ретонационной волны и ее слиянии с первичной детонационной волной. А — траектория пламени, образованного при срабатывании источника инициирования; В — ретонационная волна, распространяющаяся в обратном направлении; С — фронт отраженной ретонационной волны; D — фронт первичной детонационной волны; Е — фронт первичной ударной волны, образовавшейся при срабатывании источника инициирования; FG — пересжатая детонация; GH — детонация, распространяющаяся с постоянной скоростью.

бы. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что коэффициент усиления давления может достигать 3, а протяженность участка — 30 диаметров трубы.

#### 5.14. Заключительные замечания

Ключевые вопросы, возникающие при анализе взрывоопасности предприятий, на которых процесс производства связан с экзотермически реагирующими средами, касаются вероятности возбуждения детонации в зависимости от свойств среды и источника инициирования, места расположения этого источника, наличия или отсутствия и типа оболочки. Трудности, возникающие при решении этих вопросов, усугубляются совместным влиянием свойств среды и инициирующего источника и типа оболочки (характера создаваемого ею ограничения). Поэтому не вызывает удивления, что, несмотря на почти вековую историю экспериментальных и теоретических исследований инициирования детонации, мы не можем в ближайшем будущем рассчитывать на получение общих ответов на основные вопросы. Следует обратить внимание читателя на значительный прогресс в предсказании детонационной способности смесей топлив с окислителями при наличии слабых источников воспламенения в условиях замкнутого объема, а также в установлении возможных корреляций в случае аэрозолей и пылевых облаков в тех же условиях. Однако остаются обширные области, в которых накоплено очень мало непосредственной информации или она вовсе отсутствует: например, существуют проблемы, связанные с влиянием различных добавок на детонационную способность систем в замкнутом объеме, а также еще более серьезная проблема детонации в неограниченных объемах. Такие проблемы налагаются одна на другую, когда приходится иметь дело с широкой совокупностью различных условий, реализующихся при авариях на предприятиях.

В настоящее время трудно выделить даже какую-либо одну узкую область, в которой прогресс наших знаний был бы достаточным, чтобы дать ответы на ключевые вопросы взрывоопасности предприятий. Так, для более полного анализа самопроизвольного развития структуры поперечных фронтов в расходящейся сферической детонационной волне можно было бы привлечь обширные экспериментальные данные по детонационным фронтам, распространяющимся в трубах. Это могло бы дать значительную экономию в связи с большой трудоемкостью и высокой стоимостью экспериментов со сферическими волнами. Дальнейшие исследования целесообразно сконцентрировать на инициировании детонации сред вблизи пределов, которые с наибольшей вероятностью встречаются в практических условиях. И наконец, по-видимому, наибольшее значение могут иметь исследования эффектов, связанных с неоднородностью состава среды, которые имеют отношение к детонации как в замкнутых, так и в неограниченных объемах.

Однако, даже если эти цели будут достигнуты, останутся серьезные проблемы, связанные с получением информации о возможной совокупности условий, которые могут встретиться при авариях на производстве. Важное значение этих проблем можно проиллюстрировать следующим примером. Рассмотрим детонацию в трубе, которая инициируется в локальном объеме богатой смеси углеводородного топлива с окислителем и распространяется по среде с градиентом концентрации топлива, уменьшающейся до значений ниже нормального бедного предела детонации. Инициирование в каждом последующем слое смеси осуществляется передним фронтом, скорость которого выше, чем скорость детонации ЧЖ в данном слое. Легко сообразить, что инициирование пересжатой волной может привести к расширению эффективных пределов. Возможна также обратная ситуация, когда источник инициирования создает недосжатую волну, что может привести к сужению эффективных пределов. Чтобы создать надежные способы оценки опасности возникновения детонации, по-видимому, необходимо установить наиболее вероятные места расположения источников и градиенты состава, которые ведут к значительным изменениям скорости детонации ЧЖ. Это особенно важно в случае облака газа, когда можно ожидать резкого уменьшения концентрации топлива по мере удаления от места утечки горючей жидкости. Однако такие столь определенные условия являются скорее исключением, чем правилом.

В настоящее время наилучший совет, который можно дать при проектировании взрывоопасных предприятий, на которых используются смеси, заведомо выходящие за пределы воспламенения по давлению и составу, состоит в том, что детонация должна учитываться. И только в том случае, когда длина трубопроводов на таком предприятии значительно меньше теоретической длины преддетонационного участка и нет источника, способного выделить энергию, превышающую минимальную энергию зажигания (порядка 1 мДж), допустимо пренебречь возможностью появления детонации. Особенно жесткие условия возникают в случае аэрозолей и пылевых облаков, в которых с большой вероятностью может произойти электрический разряд. Представляют очевидную опасность попытки распространить эти частные подходы на анализ условий возникновения детонации в неограниченной среде, особенно когда детонационный фронт образуется внутри облака указанного типа. Исследования взрывов в действительно неограниченных облаках показывают, что для детонации требуются очень большие облака -диаметром 50 м и больше; при этом энергия, выделяемая источником инициирования, должна на несколько порядков величины превышать минимальную энергию зажигания.

## 6 Взаимодействие детонационной волны с ограничивающими поверхностями

### 6.1. Вводные замечания

Несмотря на то что некоторые качественные аспекты взаимодействия детонационных волн с определенными типами изменения геометрии ограничивающих поверхностей хорошо изучены, единого теоретического решения этой проблемы до сих пор нет. Правда, наличие стохастических свойств у детонационных волн свидетельствует о том, что такое решение вряд ли возможно [206, 207, 296]. По-видимому, все же полезно обрисовать некоторые проблемы, с которыми приходится сталкиваться при проведении такого анализа. Для этого будем широко использовать экспериментальный и теоретический материал по распространению плоских ударных волн в нереагирующих средах. Однако, как следует из [297], даже в этих относительно простых системах исчерпывающий анализ возможен только для задачи о дифракции ударной волны на плоской поверхности. Взаимодействия между волнами, образуемыми при дифракции на стенке, и семействами волн, образующихся на других сопряженных поверхностях, настолько сложны, что в лучшем случае можно говорить только об усредненных параметрах течения.

Проблема осложняется тем, что в зависимости OT числа Маха падающей ударной волны и угла отклонения стенки происходит переход от одних форм дифракции к другим. Так, при малых углах отклонения падающая ударная волна претерпевает маховское нерегулярное отражение, которое описано в гл. 1 применительно к поперечным фронтам детонационной волны. Тройная волновая конфигурация состоит из волны Маха ОМ, падающего фронта OI и отраженной ударной волны OR. Газ, прошедший через волну Маха, отделяется от газа, сжимаемого в падающей и отраженной волнах, контактным разрывом OS (см. рис. 1.3), по обе стороны которого давление одинаково. При увеличении угла клина происходит переход к регулярному отражению, при котором волна Маха исчезает и газ сжимается в падающей (IO) и отраженной (OR) ударных волнах. Следовательно, нормальное отражение волны, т. е. ситуация, когда плоская волна падает на стенку под углом 90°, представляет собой предельный случай регулярного отражения. Существование двух типов отражения на вогнутых поверхностях послужило причиной создания двух самостоятельных теорий дифракции ударной волны, используемых и в настоящее время: теории Честера — Чизнелла — Уизема (ЧЧУ) [298—300] и известной двухударной теории [301]; каждая из этих теорий обладает своими достоинствами. В частности, теория ЧЧУ в одинаковой степени применима к описанию дифракции на стенках с выпуклыми и вогнутыми углами, т. е. по существу ее можно использовать для решения более широкого класса задач. К тому же эта теория отличается простотой и достаточной точностью при прогнозировании усредненных параметров дифрагированной волны. В связи с этим в настоящей главе используется именно теория ЧЧУ. Кроме того, здесь приведено несколько экспериментальных фактов, подтверждающих ее применимость к детонационным волнам, в особенности к нестационарным и неплоским волнам.

Для проектирования технологического оборудования на взрывоопасных производствах в идеале необходима такая теория, которая позволяла бы рассчитывать точные значения максимального местного давления, а также его изменение во времени и в пространстве. Кроме того, точное описание изменения формы ударной волны в процессе дифракции позволило бы оценить давление на поверхности любого препятствия, на которое падает дифрагированная волна. Как станет ясно из последующего изложения, для создания такой теории необходимы дальнейшие обширные и кропотливые исследования. К счастью, уже сейчас углубляется понимание механизмов, по которым изменение геометрии ограничивающей поверхности приводит к значительным отклонениям измеряемых параметров фронта от величин, предсказываемых одномерными теориями детонации.

Одна из трудностей, с которой пришлось столкнуться при работе над книгой, была связана с выбором представления материала по взаимодействию детонационных волн с преградами в виде, наиболее пригодном для практических расчетов. Я решил начать изложение с задачи о дифракции волны на выпуклых углах отчасти по той причине, что взаимодействия ударных и детонационных волн со стенкой, имеющей отрицательный угол отклонения ( $\theta_w < 0^\circ$ ), наиболее хорошо изучены, и отчасти вследствие практической значимости этого вопроса для проблемы гашения и инициирования расходящихся детонационных волн. При таком изложении материала теория ЧЧУ вводится естественным образом. В разд. 6.3 анализ распространен на случай, когда углы отклонения стенки изменяются в пределах  $0^\circ < \theta_w < \theta_{crit}$ , где  $\theta_{crit}$  — угол, при котором происходит переход к регулярному отражению. В разд. 6.4 изложена двухударная теория, которая использована для описания регулярного отражения на клиньях с углом  $\theta_{crit} < \theta_w < 90^\circ$ . Разд. 6.5 посвящен нормальному отражению. Отметим, что приведенные в разд. 6.3—6.5 элементарные решения получены для плоских фронтов. В настоящее время можно лишь привлечь внимание к возможным отличиям в поведении плоских детонационных волн и искривленных детонационных фронтов, распространяющихся в неограниченном пространстве, и фронтов, распространяющихся в трудно детонирующих средах. Однако, чтобы избежать общепринятого, но ошибочного подхода, основанного на рассмотрении ударных волн в нереагирующей среде и дающего завышенные оценки максимальных давлений, я все же привожу описание методов расчета, в которых учитывается изменение отношения теплоемкостей при прохождении газа через фронты.

В разд. 6.6 рассмотрена задача о распространении волны в канале с резким изменением площади сечения, которая в настоящее время наиболее хорошо изучена [35, 89]. В этом разделе и разд. 6.7, посвященном распространению волн в каналах с изгибами и разветвлениями, волновые конфигурации, возникающие при обтекании углов, использовались для построения волновых картин, образующихся при взаимодействии волн от разных стенок и приводящих либо к гашению, либо к восстановлению стационарной детонации. Из-за недостатка данных по детонации большая часть сделанных выводов основана на рассмотрении взаимодействия плоских ударных волн с преградами в нереагирующей среде. Тем не менее даже такой подход к исследованию волн в реагирующих средах позволяет сделать ряд научно обоснованных рекомендаций относительно особенностей проектирования взрывоопасного оборудования, использование которых приводит к уменьшению асимметрии зависимости от времени местных давлений и, возможно, к снижению амплитуды местного давления.

В настоящую главу надо включить еще два вопроса, имеющих отношение к предмету обсуждения. Первый связан с влиянием инертного сжимаемого слоя, окружающего взрывчатую смесь, на ослабление детонационной волны, распространяющейся по ней. В некоторых практических ситуациях такое техническое решение можно использовать для защиты особенно уязвимых частей оборудования. Другой вопрос связан с преломлением детонационной волны при ее распространении в среде с градиентом скорости звука, обусловленным изменением температуры или состава взрывчатой смеси. Это явление заметнее проявляется при детонационном сгорании больших газовых облаков, в которых весьма вероятно существование таких градиентов.

# 6.2. Дифракция на выпуклом угле $\theta_w < 0^\circ$

Перед тем как приступить к рассмотрению более сложной задачи о дифракции плоского детонационного фронта, необходимо рассмотреть процесс ударной дифракции плоской Ha рис. 6.1 волны на угле. дифракции показана схема ударной волны с числом Маха М₀ при движении вдоль сторон угла  $\theta_w < 0^\circ$ . Из вершины угла О выходит центрированная волна разрежения (веер Прандтля — Майера) SOT, передний фронт которой (OS) распространяется в сторону потока под углом  $m_0$  к направлению невозмущенного те-



Рис. 6.1. Дифракция ударной волны на выпуклом угле  $\theta_w < 0^\circ$ .

чения и определяет неослабленную часть SR падающего фронта. Ослабленная часть фронта ST сопряжена с прямым скачком, примыкающим к стенке и распространяющимся вдоль стороны угла с числом Маха  $M_w < M_0$ . Течение газа за неослабленной частью волны параллельно направлению движения фронта SR, а угол  $m_0$  определяется по формуле

$$\operatorname{arctg}^{2} m_{0} = (\gamma - 1)(M^{2}_{0} - 1)[M^{2}_{0} + 2/(\gamma - 1)]/[(\gamma + 1)M^{4}_{0}] \quad (6.1)$$

или, с несколько меньшей точностью, по формуле, получаемой в теории ЧЧУ:

$$\operatorname{arctg} m_0 = (1/M_0) [(M_0^2 - 1)/n]^{0.5}.$$
(6.2)

Здесь  $n=2/K(M_0)$ , где K — почти постоянная величина, и, следовательно, n — функция, слабо зависящая от  $M_0$ . В табл. 6.1 приведены значения n, рассчитанные для сильных ударных волн  $(M_0 \rightarrow \infty)$  в средах с разным отношением теплоемкостей  $\gamma$ . При значениях  $M_0 \ge 4.5$ , характерных для детонации Чепме-

Таблица 6.1. Расчетные значения *n* для сильных ударных и детонационных волн

า	1,667	1,400	1,200
n	4,4361	5,0743	6,1311

1] М. Нетлетон



Рис. 6.2. Ослабление плоской ударной волны в плавно расширяющемся канале.

на — Жуге, более простое уравнение (6.2) имеет достаточную точность, так как приближение  $n \neq f(M)$  становится вполне оправданным.

Теперь перейдем к рассмотрению детонационной волны, которая движется в расширяющемся сопле. В последующих разделах будет показано, что число М<sub>w</sub> уменьшается при увеличении угла раствора стенки 0w. При низких значениях Mw температура и плотность газа даже за искривленной частью фронта TS недостаточны для того, чтобы произошло воспламенение смеси за поперечной волной. Только при условии, что ударное сжатие смеси за поперечным фронтом достаточно сильное и характеризуется температурами и плотностями, сравнимыми с их значениями за волной Чемпена — Жуге, прежняя картина движения детонационной волны восстанавливается. Следовательно, ответ на вопрос о том, будет ли детонация затухать или нет, зависит от угла раствора стенки и СВОЙСТВ поперечных фронтов, а именно среднего расстояния между поперечными волнами одного направления (размера ячеек) и их интенсивности. К сожалению, в перспективе создание общей теории, в полной мере учитывающей все протекающие процессы, мало вероятно. Это становится понятным при рассмотрении задачи об одноголовой спиновой детонации, когда не удается предсказать положение поперечного фронта при выходе детонационной волны в расширяющуюся часть канала и, следовательно, оценить связанные с этим изменения поля течения при взаимодействии волны с веером волн разрежения и со стенкой [296]. Неплоская структура детонационных фронтов вблизи пределов детонации представляет собой дополнительную проблему, поскольку оценки величин  $m_0$  и  $M_w$  основаны на допущении о том, что течение газа за неослабленной частью фронта параллельно оси симметрии канала. Такое допущение несправедливо для детонации вблизи пределов.

Характер процессов, происходящих при выходе волны в расширяющуюся часть канала, можно проследить на основе

θ <sub>ω</sub> , град	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80	-90
$M_{w}/M_{\rm Y}_{\rm W}, $ $\gamma = 1.67$ $M_{w}/M_{\rm Y}_{\rm W}, $ $\gamma = 1.4$ $M_{w}/M_{\rm Y}_{\rm W}, $	0,92 0,93 0,93	0,83 0,84 0,85	0,78 0,79 0,81	0,72 0,73 0,75	0,66 0,68 0,70	0,61 0,63 0,66	0,56 0,58 0,61	0,52 0,54 0,58	0,47 0,50 0,53
$\gamma = 1,2$									

Таблица 6.2. Зависимость  $M_w/M_{\rm ЧЖ}$  от  $\theta_w$ 

задачи о дифракции плоской волны в нереагирующей среде. Согласно рис. 6.2, расстояние x вдоль расширяющегося сопла, на котором такая волна становится полностью искривленной, равно  $x=r/tg m_0$ , где r — радиус или полувысота входного отверстия. Волновые взаимодействия, приводящие к установлению постоянной по всей периферии фронта скорости распространения  $M_w$ , завершаются после прохождения волной дополнительного пути 2x вдоль оси симметрии канала. Эту скорость нетрудно оценить с помощью теории ЧЧУ. Основное уравнение этой теории, связывающее изменение площади фронта вследствие отклонения стенки на угол  $\theta_w$  и изменение числа Маха dM, имеет вид

$$\theta_{\omega} = \int_{M_0}^{M_{\omega}} \left(\frac{n}{M^2 - 1}\right)^{0,5} dM.$$
(6.3)

Интегрирование этого уравнения при граничном условии  $\theta_w = 0$ ,  $M = M_{\mathrm{YK}}$  дает

$$M_{w}/M_{u_{\mathsf{W}}} = [1/(2M_{u_{\mathsf{W}}})] [(M_{u_{\mathsf{W}}} + \sqrt{M^{2}_{u_{\mathsf{W}}} - 1}) \exp(\theta_{w}/\sqrt{n}) + (M_{u_{\mathsf{W}}} + \sqrt{M^{2}_{u_{\mathsf{W}}} - 1}) \exp(\theta_{w}/\sqrt{n})^{-1}].$$

$$(6.4)$$

Поскольку  $M^2_{\rm ЧЖ} \gg 1$ , то приближенное решение

$$M_{w}/M_{\rm HX} = \exp\left(\theta_{w}/\sqrt{n}\right),\tag{6.5}$$

как правило, имеет приемлемую точность. В табл. 6.2 приведены значения  $M_w/M_{\rm ЧЖ}$ , рассчитанные по уравнению (6.5) для сред с разным отношением теплоемкостей. Можно приближенно оценить значение  $M_w$ , при котором прекращается воспламенение в поперечных фронтах, предполагая, что взаимодействие поперечных фронтов со стенками канала слишком слабое для зажигания вещества, и используя экспериментальные данные о нарушении непрерывности сгорания смеси в отдельных детонационных ячейках. На основе таких данных можно полагать, что в сопле с плавным расширением сечения распад волны происходит при  $M_w/M_{\rm ЧЖ} \approx 0.6$ , тогда как в случае резкого расширения величина  $M_w/M_{\rm ЧЖ}$ , по-видимому, возрастает до значения, приблизительно равного 0,8 [302]. В последнем случае имеем  $\theta_w = -29^\circ$  в среде с  $\gamma = 1,4$ .

В соплах с углами раствора, меньшими чем этот, скорее всего должен возникать искривленный, но стационарный фронт, распространяющийся со скоростью, близкой к скорости Чепмена — Жуге. Это произойдет, конечно, при условии, что хотя бы один поперечный фронт переместится в область волны разрежения перед тем, как передние фронты веера разрежения встретятся на оси симметрии сопла. Поскольку скорость поперечных волн и скорость звука — величины одного порядка, это условие можно записать, предположив, что время прохождения поперечного возмущения вдоль фронта детонационной волны, равное  $S/a_{\rm ЧЖ}$ , меньше времени, требуемого для пересечения передних фронтов вееров волн разрежения. Это дает соотношение  $S/r = a_{\rm ЧЖ}/(a_0 M_{\rm ЧЖ} {\rm tg} m_0)$ . (6.6)

Подстановка в уравнение (6.6) величин, характерных для детонационной волны  $(a_{\rm ЧЖ}/a_0 \sim 3, M_{\rm ЧЖ} \sim 6$  и  $m_0 = 24^\circ)$ , показывает, что в падающей волне должно быть по крайней мере два поперечных фронта, чтобы восстанавливалась стационарная детонация.

В настоящее время имеется слишком мало экспериментальных данных, чтобы подтвердить справедливость этой теории. Первые эксперименты [303, 304], описание которых приведено в работе [303], проводились на стехнометрических смесях метана с кислородом при атмосферном давлении и θ<sub>w</sub> ≤ -65°. При таком угле отклонения стенки процесс восстановления детонации скорее соответствует случаю резкого расширения сечения, при котором он определяется в основном характеристиками течения вблизи переднего фронта центрированной волны разрежения, а не течением за пристенной частью ударной волны. Однако эти эксперименты показали, что, как и в случае ударных волн в нереагирующей среде, процесс дифракции детонационной волны является автомодельным, т. е. кривизна фронта сохраняется в течение всего процесса, что подтверждает применимость теории ЧЧУ. Более того, в экспериментах наблюдалось затухание детонационной волны с близко расположенными поперечными фронтами одного направления при углах  $\theta_{w} \approx$ ≈-65°, что согласуется с нашим анализом. Таким образом, для детонации Чепмена — Жуге в смеси CH<sub>4</sub>+2O<sub>2</sub>, распространяющейся в канале с углом раствора стенок  $\theta_w = -65^\circ$ , уравнение (6.5) дает  $M_w/M_{\rm YX} \approx 0.6$ , т.е. критерий затухания волны, основанный на наблюдениях за одиночной ячейкой.

Упомянем еще о некоторых особенностях детонационных волн, наблюдавшихся на участках плавного расширения сечения в сужающихся-расширяющихся соплах. Так, интерферометрические исследования [305] детонационной волны, движущейся в сопле с малым, но не указанным точно углом расширения, с полной очевидностью продемонстрировали исчезновение поперечных волн и последующее затухание детонации. В дальнейших же исследованиях со съемкой общей картины движения поперечных волн фотоаппаратом с открытым объективом обнаружилось лишь небольшое изменение в структуре фронта как на расширяющемся, так и на сужающемся участках сопла с  $\theta_w = \pm 16^{\circ}$  [306]. Такое различие результатов привело к выводу, что в соплах с плавным расширением сечения затухают только детонационные фронты с одной поперечной волной. Однако имеются сомнения относительно чувствительности методики съемки с открытым объективом, так как она не выявила уменьшения поперечного размера ячеек при входе детонационной волны в сужающийся участок сопла. Увеличение количества поперечных волн в структуре детонации при таких же или близких углах отклонения стенки наблюдали исследователи, использовавшие другие экспериментальные методики [33]. Наконец, существуют некоторые экспериментальные факты, показывающие, что фронты детонации затухают несколько быстрее, чем ударные волны в нереагирующей среде при плавном расширении канала [91, 307]. Сопоставление имеющихся экспериментальных данных позволяет предположить, что в соплах с плавным расширением сечения могут затухать даже многоголовые детонационные волны.

Местное давление на стенке, естественно, зависит от того, успевает ли сформироваться в расширяющейся части канала искривленный фронт детонации и если да, то в каком месте. В случае восстановления детонации для оценки давлений можно применить обычный подход, описанный в гл. 2. Измерения местных давлений на стенке расширяющегося канала при дифракции детонационной волны не проводились. В случае затухающего фронта давление вдоль него будет падать от приближенного значения на стенке, соответствующего дифракции ударной волны в нереагирующей среде [при этом число Маха  $M_{w}$  вычисляется по формуле (6.5)], до значения за стационарной частью детонационной волны в точке пересечения с передним фронтом веера разрежения. Вследствие того что из центральной части ударного фронта в область ослабленного течения распространяются поперечные волны, локальные значения давления будут несколько выше тех, которые получаются при подстановке соответствующего числа Маха в уравнение (6.3). Альтернативный подход, позволяющий учесть это обстоятель-



Рис. 6.3. Схема маховского отражения. В областях 2, 3 и 4 газ сжат волнами с числами Маха  $M_0$  (2),  $M_w$  (3) и  $M_0$  и  $M_R$  (4).

ство, состоит в том, чтобы до тех пор, пока передний фронт волн разрежения не пересечет всю поверхность падающей волны, в основу проектов закладывать максимальные давления, соответствующие стационарному детонационному фронту. Тогда интенсивность фронта затухающей детонации (ниже точки формирования полностью искривленного фронта) можно рассчитать по правилу отношения площадей, выраженному формулой (6.10). Никакой информации о том, как в процессе перехода изменяется во времени местное давление, в литературе нет. Хотя эмпирические законы, связывающие положение плоскости Чепмена — Жуге с размерами детонационной ячейки, получены для плоской волны, приходится использовать их для расчета профилей давления за искривленным фронтом, а по свойствам взрывной волны определять давления в сечениях, лежащих ниже точки распада детонации.

## 6.3. Дифракция на вогнутом угле 0° $< \theta_{w} < \theta_{crit}$

При детальных исследованиях дифракции ударных волн на вогнутых углах в нереагирующих средах обнаружено две формы процесса отражения. Мы увидим позднее, что они сохраняются и для детонационных волн. Однако сначала целесообразно рассмотреть более простой случай дифракции ударных волн в нереагирующих средах, показанный на рис. 6.3 и обсуждавшийся в разд. 6.1. При малых значениях угла  $\theta_w$  падающий фронт *IO* с числом Маха  $M_0$  претерпевает маховское отражение, при котором формируется волна Маха *ОМ*, подходящая к стенке под прямым углом и движущаяся с числом Маха  $M_w > M_0$ . Точка *O* движется по прямолинейной траектории с углом наклона  $\chi$ к поверхности. В тройной точке *O* волна Маха соединяется с отраженной волной OR. При больших значениях угла  $\theta_w$  падающая волна претерпевает регулярное отражение, при котором отраженная волна OR придает потоку направление, параллельное отклоненной стенке. Критический угол  $\theta_{crit}$ , при котором происходит переход от маховского отражения к регулярному, зависит от скорости падающей волны и от отношения теплоемкостей среды.

В узком диапазоне условий эксперимента в нереагирующих средах могут существовать другие, более сложные формы отражения, представляющие собой комбинацию маховского и регулярного отражений [308], однако в опытах с детонационными волнами они до сих пор не наблюдались. Сравнение профилей отраженных волн при дифракции детонационной волны, распространяющейся в стехиометрической смеси метана с кислородом, и плоской ударной волны, распространяющейся с той же скоростью в двуокиси углерода, на выпуклом угле  $\theta_w = 24^\circ$  показало, что детонационная волна претерпевает простое маховское отражение, тогда как ударная волна образует двойную маховскую конфигурацию [304]. Это связано с тем, что за счет выделения химической энергии течение за детонационной волной становится дозвуковым. Следовательно, появление сложных форм отражения детонационных волн было бы возможным при сильно пересжатом фронте, течение за которым сверхзвуковое. Однако ввиду того, что возникновение сложных конфигураций с двумя тройными точками наблюдалось при детонации смесей окись углерода — кислород в прямых каналах, было бы опрометчиво утверждать, что сложные формы отражения могут возникать только при условии, что волна пересжата.

Имеются два существенных различия между дифракцией ударных волн в нереагирующей среде и детонационных волн во взрывчатой смеси. Первое обусловлено столкновениями поперечных волн во фронте детонации с отраженной волной, возникающей при обтекании угла. Второе связано со сложным течением, существующим за детонационной волной с неоднородной структурой. При дифракции прямой ударной волны на клине в нереагирующей среде траектории частиц вещества нормальны к падающей волне и, следовательно, параллельны прямой части отраженной волны. Если некоторые эффекты, связанные с расходящимися траекториями частиц, еще можно моделировать, изучая дифракцию криволинейных ударных волн, то учесть влияние нестационарных зон реакции на поле течения за волной, очевидно, весьма сложно. Поэтому неудивительно, что до сих пор нет общей теории отражения детонационной волны от плоского клина. Можно ожидать, что теории, развитые для ударных волн в нереагирующих средах, применимы и к описанию дифракции детонационных фронтов, особенно фронтов с

малым поперечным размером ячейки, когда искривленность фронта и расходимость потока газа за ним минимальны. Однако ценность прогнозов, даваемых такими теориями применительно к детонации, по-видимому, снижается вследствие того, что эти теории не позволяют достаточно точно определить углы  $\theta_{crit}$ .

При использовании теории ЧЧУ для описания отражения детонационных волн следует иметь в виду, что приближенное соотношение Честера — Чизнелла [299] между площадью сечения и числом Маха ударной волны для сходящихся фронтов менее точно, чем для расходящихся. Несмотря на это ограничение и некоторую неопределенность относительно возможностей теории при изучении криволинейных падающих фронтов, простота и универсальность теории ЧЧУ заслуживают того, чтобы привести здесь подробное описание ее применения к дифракции детонационных волн на отражающих поверхностях. Несмотря на ограниченную применимость, эта теория дает приемлемые оценки для числа Маха волны Маха и, следовательно, для давления за ней, а также, хотя и с несколько меньшей точностью, описывает траекторию движения тройной точки. Основные уравнения теории — соотношение между средним числом Маха  $M_{\rm ЧЖ}$  падающей волны, числом Маха  $M_w$  волны Маха, углом отклонения стенки  $\theta_w$  и соответствующими площадями фронтов Ачж и А<sub>w</sub>:

$$\operatorname{ctg} \theta_{\omega} = \frac{M_{\mathrm{Y}\mathfrak{K}}}{M_{\omega}} \frac{1 + A_{\omega}M_{\omega}/A_{\mathrm{Y}\mathfrak{K}}M_{\mathrm{Y}\mathfrak{K}}}{[(1 - M^{2}_{\mathrm{Y}\mathfrak{K}}/M^{2}_{\omega})(1 - A^{2}_{\omega}/A^{2}_{\mathrm{Y}\mathfrak{K}})]^{0,5}}$$
(6.7)

и аналогичное уравнение для х:

$$tg \varkappa = \frac{A_{\omega}}{A_{\rm UK}} \left( \frac{1 - M^2 {\rm UK}/M^2_{\omega}}{1 - A^2_{\omega}/A^2 {\rm UK}} \right)^{0,5}.$$
 (6.8)

Выполнено несколько систематических исследований дифракции детонационных волн на клиньях с малыми углами [33, 91] и в плавно сужающихся каналах [305, 306]. Их результаты явно противоречивы, что, по-видимому, связано с наличием двух конкурирующих процессов при распространении волн в сужающихся каналах. В то время как теория предсказывает уменьшение поперечного размера ячеек за усиливающейся волной Маха при входе волны в сужение канала (что действительно наблюдалось по отпечаткам на закопченной грани клина и на шлирен-фотографиях процесса дифракции на клине [33]), в опытах [305] обнаружено, что в детонационном фронте, движущемся по сужающемуся каналу с таким же углом схождения. поперечные волны исчезают. Причиной могут быть потери энергии, ослабляющие интенсивность поперечных волн при распространении детонации по соплу. Например, потери могут быть

взаимодействием связаны С между поперечными волнами и пограничным слоем на противоположных стенках сопла. На рис. 6.4 показано затухание поперечных волн при детонации стехиометрической водородно-кислородной смеси, разбавленной на 50% аргоном, при ее распространении в клиновидном канале с углом наклона верхней стенки  $\theta_w =$ =10°. Интенсивности попереч- 🖉 ных волн 1 и 2 быстро затухают в процессе последовательных отражений, тогда как интенсивность волны, сформированной при отражении на стенке падающей водны, остается постоянной при z = $=3(2H_2+O_2+zAr).$ Поперечные волны затухают на длине порядка 10 средних размеров ячейки [307]. По всей вероятности, на этом этапе теория ЧЧУ дает более точные результаты.



Рис. 6.4. Затухание интенсивности поперечных волн при распространении детонационного фронта в сходящемся канале [307]. 1, 2 — поперечные волны; 3 — волна, сформированная при отражении.

Критические углы перехода от маховского отражения к регулярному на плоских клиньях измерялись для детонационных волн в четырех различных смесях. Эти углы перечислены в табл. 6.3, где приведены также значения скорости детонации Чепмена — Жуге в них, отношения теплоемкостей и средние поперечные размеры ячейки. В теории ЧЧУ предполагается, что существуют только трехударные конфигурации, поэтому по Таблица 6.3. Экспериментальные значения критических углов [33, 303]

Смесь	м <sub>чж</sub>	S, мм	γ	θ <sub>crit</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +2,5O <sub>2</sub> +8,17Ar	5,5	8	1,575	∼ 50°
$2H_2 + O_2 + Ar$	5,1	6	1,470	$46^{\circ} < \theta_{crit} < 50^{\circ}$
$C_2H_2 + 2,5O_2$	7,0	3	1,360	30°<0 <i>crit</i> <38°
CH <sub>4</sub> +2O <sub>2</sub> [303]	6,3	<u> </u>	1,370	35°
	1		I I	

<sup>а</sup>Начальное давление авторами не указано, поэтому S не определено.



Рис. 6.5. Влияние  $\theta_w$  и  $\gamma$  на траекторию тройных точек при маховском отражении детонационных фронтов [33]. Кривые *А*, *Б* и *В* дает теория ЧЧУ при  $\gamma = 1,67$ , 1,40 и 1,20 соответственно; экспериментальные результаты для смеси 30% ( $2C_2H_2+5O_2$ )+70% Аг. Давление (мм рт. ст.): 1-50, 2-75, 3-90, 4-100, 5-125.

ней можно лишь приближенно оценить величину  $\theta_{crit}$ . Оценки θcrit, приведенные в табл. 6.3, получены с помощью уравнений (6.5), (6.7) и (6.8), которые использованы для нахождения зависимости  $\chi$  от  $\theta_w$ . Результаты расчетов для сред с  $\gamma = 1,67, 1,4$ и 1,2, иллюстрирующие сложности, связанные с точной экстраполяцией решения к  $\chi=0$  для определения  $\theta_{crit}$ , приведены на рис. 6.5. Из рисунка следует, что в зависимости от величины у, когда *п* определяется по уравнению (6.5), критический лежит в пределах 40° ≤ θ<sub>crit</sub> ≤ 50°. Можно было бы ожидать, что элементарные двух- и трехударная теории, которые описаны в следующем разделе, дают более точные результаты при прогнозировании  $\theta_{crit}$ . Однако если для разбавленной аргоном стехиометрической ацетилено-кислородной смеси они дают  $\theta_{crit} = 50^{\circ}$  (что хорошо согласуется с измеренным значением), то для разбавленной аргоном стехиометрической водороднокислородной смеси расчетное значение критического угла составляет 65°, а экспериментальное равно 48°±2°. Теории, основанные на рассмотрении ударных волн нереагирующей В среде, едва ли удовлетворительны для расчета критических углов, хотя теория ЧЧУ и позволяет достаточно точно описать зависимость  $\chi$  от  $\theta_w$  при  $\theta_w > 30^\circ$ . По рис. 6.5 можно также сопоставить значения у, рассчитанные по теории ЧЧУ и получен-



Рис. 6.6. Расчетные зависимости числа Маха пристенной части фронта от  $\theta_{w}$  и  $\gamma$  по теории ЧЧУ [33]. Экспериментальные результаты: 1 -шлиренфотографии; 2 -следовые отпечатки на закопченной фольге ( $2H_2+O_2+Ar$ , S=6 мм,  $\gamma=1,47$ ,  $M_{\rm YK}=5,1$ ); 3, 4, 5 и 6 - следовые отпечатки на закопченной фольге при значениях S, равных соответственно 4, 5, 6 и 8 мм, в случае смеси 30% ( $2C_2H_2+5O_2$ )+70% Ar ( $M_{\rm YK}=5,5$ ,  $\gamma=1,44$ ).



Рис. 6.7. Расчетная зависимость отношения давлений в волне Маха от  $\theta_{w}$  по теории ЧЧУ [33]. 1 — экспериментальные результаты для смеси  $2C_2H_2+$  +5 $O_2$ , S=3 мм,  $\gamma$ =1,36 и Мчж=7,0.

ные экспериментально в сильно разбавленных стехиометрических ацетилено-кислородных смесях при различных начальных давлениях, что позволяло варьировать поперечный размер ячеек. Результаты измерений [33] показывают, что  $\chi$  зависит от ширины ячейки, однако при  $\theta_w > 10^\circ$  теория в какой-то мере согласуется с экспериментом.

(6.9)



Рис. 6.8. Влияние угла  $\theta_w$  на интенсивность отраженных волн [33]. 1— 2C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+5O<sub>2</sub>,  $\gamma$ =1,36, MЧж=7,0, S=3 мм; 2—2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+Ar,  $\gamma$ =1,47, MЧж= =5,1, S=6,5 мм; 3—2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> [16].

Теория ЧЧУ дает гораздо более удовлетворительные результаты при описании усиления пристенной части ударной волны. По рис. 6.6 можно сравнить расчетную зависимость  $M_w/M_{\rm ЧЖ}$ от  $\theta_w$  с экспериментальными данными по детонационным волнам в смеси 2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+Ar и стехиометрической ацетилено-кислородной смеси, тоже разбавленной аргоном. Несмотря на то что экспериментальные точки свидетельствуют о наличии некоторой зависимости усиления пристенной волны от поперечного размера ячейки, теория ЧЧУ позволяет получать вполне удовлетворительные оценки. Видимо, поэтому она дает и надежные оценки давления за волной Маха при подстановке М<sub>w</sub> в уравнение (2.7) для значения  $\theta_w < \theta_{crit}$ . Об этом можно судить по рис. 6.7, где представлены расчетная кривая эксперимен-И тальные результаты по дифракции детонационных волн в стехиометрических ацетилено-кислородных смесях.

Поучительно рассмотреть альтернативный подход на примере нормального отражения плоского детонационного фронта. Используя нумерацию областей газового потока за различными фронтами дифрагированной волны, приведенную на рис. 6.3, и равенство  $p_4 = p_3$ , получим, что отношение давлений в отраженной волне  $p_4/p_2$  вблизи тройной точки (здесь можно предположить, что  $\gamma$  постоянно) запишется в виде

$$p_4/p_2 = (p_1/p_2)(p_3/p_1),$$

причем  $p_2/p_1$  есть функция  $M^2_{\rm ЧЖ}$ , а  $p_3/p_1$  — функция  $M_{\omega}^2$ . На рис. 6.8 показано, как изменяется отношение давлений на от-



Рис. 6.9. Восстановление фронта Чепмена — Жуге при входе в канал постоянного сечения.

раженной волне в зависимости от  $\theta_w$ . Переход сплошной линии в штриховую соответствует критическому углу. Экстраполяция теоретической кривой к значению  $\theta_{\varpi} = 90^{\circ}$  дает величину отношения давлений, не превышающую 3,5. На рис. 6.8 приведены также экспериментальные точки, соответствующие результатам измерений величины  $p_4/p_2$  при детонации смесей  $2C_2H_2 + 5O_2$ и 2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+Ar [33], и среднее измеренных значений интенсивности нормально отраженной волны в стехиометрических водородно-кислородных смесях в широком диапазоне начальных давлений [16, 309]. Отметим некоторые особенности рис. 6.8. Во-первых, как и следовало ожидать на основе расчетов скорости волны Маха с помощью теории ЧЧУ, вычисленные интенсивности отраженной волны при  $\theta_w < \theta_{crit}$  хорошо согласуются с измеренными значениями. Особенно хорошо теория моделирует поведение детонационных волн в стехиометрических ацетилено-кислородных смесях, для которых выполненные измерения, по-видимому, более точны. Во-вторых, при  $\theta_w > \theta_{crit}$  интенотраженной остается приблизительно СИВНОСТЬ волны постоянной. Это показывает, что при нормальном отражении детонационных волн в ацетилено-кислородных смесях отношение давлений должно составлять около 2,2, а в водородно-кислородных смесях — около 1,9. Это намного меньше величин, получающихся при отражении сильных плоских ударных волн в нереагирующих средах с y=1,4, где отношение давлений может достигать 8. Такое снижение интенсивности при отражении детонационных волн объясняется эффектами, связанными с подводом энергии в зонах реакции и изменением у в них. Это явление подробно описано в разд. 6.4.

Показав, что теория ЧЧУ вполне пригодна для описания дифракции детонационных волн, применим ее к анализу процесса восстановления детонации на участке постоянного сечения после распространения в плавно сужающемся сопле. Такая ситуация схематически изображена на рис. 6.9. При входе детонационной волны, имеющей скорость  $M_{\rm ЧЖ}$ , в сужающееся сопло в результате дифракции формируются маховские конфи-гурации с тройными точками, движущимися под углом χ до момента слияния на оси симметрии. Приведенные выше решения дают достаточно точные оценки местного давления при дифракции волны вплоть до стадии слияния тройных точек. Однако при увеличении длины сопла возникает проблема, связанная с учетом столкновения и отражения поперечных волн, генерируемых на стенке. До тех пор пока не сформируется цилиндрический сходящийся фронт, центрированный на оси в воображаемой точке пересечения стенок, в таком сопле возможны значительные изменения местного давления вследствие столкновений поперечных волн и взаимодействия результирующих отраженных волн со стенками сопла. Начиная с этой стадии, скорость и перепад давления на переднем фронте можно оценить по соотношению Чизнелла между скоростью и площадью фронта. Для детонационных волн справедливо приближенное соотношение

$$A/A_{\rm uw} = (M_{\rm uw}/M)^n$$
,

где A — площадь цилиндрического фронта,  $A_{4}$  — площадь входного сечения сопла, M — число Маха детонационной волны в момент, когда площадь фронта равна A. Однако из-за неустойчивостей, которые возникают во взрывных волнах, такой анализ следует рассматривать лишь как грубое приближение. На выходе из сопла пересжатая детонационная волна, имеющая скорость  $M_w$ , ослабляется вследствие расширения. Для определения расстояния x, на котором передние фронты вееров разрежения встречаются на оси канала, можно использовать соотношение

$$x/r = \operatorname{arcctg}(\theta_{\omega} + m_0).$$

Тогда процесс затухания детонационного фронта до полного восстановления детонации Чепмена — Жуге завершится на расстоянии порядка 5*x*.

Выше было показано, что можно достаточно точно рассчитать максимальное давление в начальные моменты времени за детонационной волной при дифракции на клиньях с малыми углами. Однако этого не удается сделать для более поздних стадий эволюции волны с целью определения временно́го профиля местного давления, причем никаких более или менее удовлетворительных экспериментальных данных нет. При экстраполяции соотношения между размером ячейки и толщиной зоны реакции, справедливого для стационарной волны, на случай дифрагирующего фронта необходимо соблюдать осторожность. Вид следовых отпечатков, оставленных на закопченной стенке детонационной волной в стехиометрической ацетилено-

(6.10)

(6.11)

Падающий детонационный фронт



Рис. 6.10. Ячеистая структура детонационного фронта в смеси 30% ( $2C_2H_2++5O_2$ )+70% Аг при дифракции на клине с углом  $\theta_w=18,5^{\circ}$  [33]. Точечная линия — траектория тройной точки.

кислородной смеси, разбавленной аргоном, при дифракции на клине с углом при вершине 18,5° (рис. 6.10), свидетельствует о наличии нерегулярной случайной структуры за тройной точкой. Как и следовало ожидать, за поперечной волной, возникающей на стенке, наблюдается увеличение плотности следовых отпечатков, что свидетельствует об уменьшении длительности пика давления в дифрагированном фронте по сравнению со стационарным фронтом. При этом явно обнаруживаются значительные локальные изменения плотности отпечатков. Более того, вблизи вершины клина нерегулярная случайная структура проникает в область выше траектории тройной точки, появляющейся при маховском отражении волны. Очевидно, для понимания этих эффектов необходимы дальнейшие исследования.

### 6.4. Дифракция на выпуклом угле при $\theta_{crit} < \theta_w < 90^\circ$ . Двух- и трехударная теории для нереагирующей среды и влияние химической реакции

В предыдущих разделах показано, что теория ЧЧУ достаточно хорошо описывает маховское отражение детонационных волн. Однако в этой теории не учитываются эффекты, связанные с выделением химической энергии за падающей волной, и, кроме того, ее трудно модифицировать так, чтобы эти эффекты учитывались. Несмотря на то что в смесях, обедненных горючим, образование которых наиболее вероятно при повреждении технологического оборудования, влияние энерговыделения и изменения состава вещества минимально, полезно оценить величину



Рис. 6.11. Картины течения при регулярном (a) и маховском (b) отражениях; IO и TI — падающие волны, OR и TR — отраженные волны, TM — волна Маха.

эффектов, производимых этими процессами. Это легче всего сделать на основе элементарных двух- и трехударной теорий. Хотя их применение к нереагирующим средам описано в ряде монографий (например, [301]), все же дадим их краткое описание для правильного понимания модификаций, необходимых для учета химических реакций.

На рис. 6.11, а в системе координат, связанной с точкой пересечения волн, показаны углы отклонения потоков газа при регулярном отражении ударной волны. Из законов сохранения массы, импульса и энергии для падающей (*IO*) и отраженной

(OR) волн следует, что углы отклонения  $\delta_1$  и  $\delta_2$  удовлетворяют соотношениям

$$tg \,\delta_1 = (1 - \rho_1/\rho_2) tg \,\omega_1/[1 + (\rho_1/\rho_2) tg^2 \omega_1], \tag{6.12}$$

tg 
$$\delta_2 = (1 - \rho_2/\rho_3)$$
 tg  $(2\pi - \omega_2)/[1 + (\rho_2/\rho_3)$  tg<sup>2</sup>  $(2\pi - \omega_2)].$  (6.13)

Поток, прошедший через отраженную волну, должен принять направление, параллельное грани клина, поэтому  $\delta_2 = -\delta_1$ ; влияние величин  $\theta_w$  и M на параметры отраженной волны можно определить на основе теории, рассматривающей ударные волны в нереагирующих средах (гл. 2):

$$p_2/p_1 = [2\gamma M^2 \sin^2 \omega_1 - (\gamma - 1)]/(\gamma + 1), \qquad (6.14)$$

$$\rho_2/\rho_1 = (\gamma + 1)M^2 \sin^2 \omega_1 / [(\gamma - 1)M^2 \sin^2 \omega_1 + 2], \qquad (6.15)$$

$$T_{2}/T_{1} = \frac{[2M^{2}\sin^{2}\omega_{1} - (\gamma - 1)][(\gamma - 1)M^{2}\sin^{2}\omega_{1} + 2]}{[(\gamma + 1)M]^{2}\sin^{2}\omega_{1}}.$$
(6.16)

Эти уравнения приводят к существованию двух возможных положений отраженной волны. Однако эксперимент показывает, что на практике получается отраженная волна, соответствующая волнам слабого семейства. При малых значениях угла  $\theta_w$ решения не существует, так как скорость газа, втекающего в отраженную волну, становится дозвуковой. Мы уже видели, что в этом случае происходит маховское отражение. Схема маховского отражения дана на рис. 6.11, б в стационарной системе координат, связанной с тройной точкой. Выражения для углов втекания потоков газа принимают вид

$$\omega_1 = 90^\circ - (\theta_w + \chi), \quad \omega_4 = 90^\circ - \chi,$$
 (6.17), (6.18)

а угол отклонения траектории частиц газа при прохождении волны Маха равен

$$\delta_4 = \delta_1 + \delta_2.$$

Принимая во внимание, что составляющая скорости набегающего потока, нормальная к волне Маха, равна  $M \sin \omega_4 / \sin \omega_1$ и что по обе стороны контактного разрыва  $p_3 = p_4$ , можно решить полученные уравнения и определить угол  $\chi$  траектории тройной точки.

Для того чтобы учесть энергию, выделяемую за детонационным фронтом [310], необходимо модифицировать уравнение сохранения энергии, т. е. записать его в виде

$$(\gamma+1)M^2\rho_{12}^2 - 2(\gamma M^2+1)\rho_{12} + (\gamma-1)M^2 + 2(1+q) = 0, \tag{6.20}$$

где *q* — отношение выделенной химической энергии к начальной энергии газа, ρ<sub>12</sub> — величина, обратная отношению плотностей на фронте. Если *q* положить равным энергии, выделяемой

(6.19)

за фронтом детонационной волны Чепмена — Жуге и определяемой по классическому соотношению

$$q_{\rm u} = (M^2_{\rm u} - 1)^2 / [2(\gamma + 1)M^2_{\rm u}], \qquad (6.21)$$

то уравнение (6.20) будет иметь только одно решение.

Учтем, что q≠0 и ү изменяется за фронтом, и запишем уравнение сохранения энергии в виде

$$D^{2}_{4X} + \frac{2\gamma_{1}}{\gamma_{1} - 1} \frac{p_{1}}{\rho_{1}} (1 + q) = u_{2}^{2} + \frac{2\gamma_{2}}{\gamma_{2} - 1} \frac{p_{2}}{\rho_{2}}, \qquad (6.22)$$

где *и* — скорость газа, а индексы 1 и 2 относятся к начальному состоянию смеси и состоянию за фронтом волны соответственно. В этом случае аналог уравнения (6.20) примет вид

$$(\alpha_2 - 1)\gamma_1 M^2 \rho_{12}^2 + \alpha_2 (\gamma_1 M^2 + 1)\rho_{12} + \gamma_1 M^2 + \alpha_1 (1+q) = 0, \qquad (6.23)$$

где 
$$\alpha = 2\gamma/(\gamma-1)$$
, а уравнение, соответствующее (6.19) —  
 $q_{\mathbf{q}_{\mathbf{W}}} = \frac{(\alpha_2 - 2)^2 \gamma_1 M^4 \mathbf{q}_{\mathbf{W}} + 2\alpha_1^2 \gamma_1 M^2 \mathbf{q}_{\mathbf{W}} + \alpha_1^2 - 1}{4(\alpha_2 - 1)\alpha_1 \gamma_1 M^2 \mathbf{q}_{\mathbf{W}}}.$  (6.24)

Используя известное соотношение между интенсивностью волны и величиной, обратной отношению плотностей на фронте, получим

$$p_{21} = \gamma_1 M^2 (1 - \rho_{12}) + 1. \tag{6.25}$$

Объединяя уравнения (6.23) и (6.24) или (6.20) и (6.21), можно найти зависимость  $p_{21}$  от числа Маха падающей волны. На рис. 6.12 показаны результаты расчета для смеси 2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+Ar с M<sub>чж</sub> =5,10,  $\gamma_1$ =1,47 и  $\gamma_2$ =1,20 [33]. Ясно, что подвод энергии за падающим фронтом приводит к его ослаблению; однако снижение интенсивности несколько компенсируется при vчете уменьшения у. Как отмечалось выше, ослабление падающего фронта по отношению к обычному случаю q=0 будет менее значительным для смесей, обедненных горючим, образование которых при повреждении оборудования наиболее вероятно. Кроме того, мало вероятно, что для таких смесей будут известны точные данные о величине у2. По этим причинам, а также потому, что расчеты с q=0 приводят, вообще говоря, к завышенным оценкам местного давления и, следовательно, к запасу прочности при проектировании, использование обычного подхода, по-видимому, следует продолжать.

Можно оценить величину местного давления, возникающего при дифракции детонационных волн, в случае q>0 и  $\gamma \neq$  const. Для этого надо сделать упрощающие предположения о состоянии газа за ударными волнами. В случае регулярного отражения отклонение потока за падающей волной можно рассчитывать по величине отношения скорости газа в плоскости Чепме-
на — Жуге к скорости детонации Чепмена — Жуге, используя условие нулевого отклонения из двухударной теории. Чтобы определить q и  $\gamma_2$ , предполагается, что поток за падающей волной находится в термодинамическом равновесии. Аналогично в случае маотражения можно ховского предположить, что газ за волной Маха находится в термодинамическом равновесии при повышенных температуре И давлении. Однако при М<sub>∞</sub>≪  $\leq 1.3M$ чж отличие  $\gamma_2$  от значения, соответствующего волне с  $M = M_{\rm ЧЖ}$ , пренебрежимо мало. На рис. 6.13 и 6.14 показано влияние  $\theta_w$  на максимальное отношение давлений, рассчитанное по теории ЧЧУ (кривая 1), двух- и трехударной теориям (2) и по тем же



Рис. 6.12. Теоретическая зависимость интенсивности детонационной волны от числа Маха в смеси  $2H_{2+}$ + $O_{2+}Ar$ ,  $M_{4}$ ж=5,1;  $\gamma$ =1,45 [310]. Сплошная линия – q=0,  $\gamma_1$ = $\gamma_2$ ; штрихточечная – q= $q_{4}$ ж,  $\gamma_1$ = $\gamma_2$ ; = 1,20.

теориям с учетом  $q \neq 0$  и  $\gamma_1 \neq \gamma_2$  (3) для разбавленной аргоном стехиометрической водородно-кислородной смеси (рис. 6.13) и для неразбавленной стехиометрической смеси ацетилена с кислородом (рис. 6.14) [33]. Если при  $\theta_w < 40^\circ$  теории, не учитывающие протекание реакций, приводят к сравнительно близким результатам, то теория, учитывающая энерговыделение за счет химического превращения, для всех значений  $\theta_w$  дает явно заниженные значения пиковых давлений. На рисунках показаны также экспериментальные точки, соответствующие измеренным значениям пиковых давлений в двух рассматриваемых смесях. Поскольку при проведении таких исследований налагаются строгие требования к временному разрешению датчиков давления, погрешность измерений не удается установить однозначно. Однако этим нельзя полностью объяснить тот факт, что теория, учитывающая протекание реакции, дает удовлетворительные результаты для разбавленной аргоном водородно-кислородной смеси и не годится для ацетилено-кислородной смеси. Возможно, теория подходит для смесей с большим поперечным размером детонационных ячеек. Ясно, что целесообразны дальнейшие экспериментальные исследования обсуждаемой аномалии, и тем не менее даже без них можно утверждать, что теория ЧЧУ дает удовлетворительные результаты для  $\theta_w < \theta_{crit}$  и может



Рис. 6.13. Влияние угла  $\theta_w$  на уменьшение пикового давления вследствие подвода энергии и изменения у [33]. Кружки — экспериментальные результаты для смеси  $2H_2+O_2+Ar$ ,  $M_{\rm H}_{\rm X}=5,1$ ,  $\gamma_1=1,45$  и  $\gamma_2=1,20$ .



Рис. 6.14. Расчетные и измеренные отношения пиковых давлений при дифракции на клиньях с разными углами. Кружки — экспериментальные результаты для смеси  $2C_2H_2+5O_2$ ,  $M_{\rm U}$ ж=7,0,  $\gamma_1$ =1,36 и  $\gamma_2$ =1,2, S=3 мм.



Рис. 6.15. Нормальное отражение части детонационной волны Чепмена — Жуге в местах изгиба и разветвления трубы.

быть использована при проектировании оборудования, а при больших значениях  $\theta_{w}$  необходимо применять другую, более детальную теорию, учитывающую протекание реакции за фронтом волны.

#### 6.5. Нормальное отражение детонационной волны

В ряде случаев на различных участках технологического оборудования может происходить нормальное отражение детонационной волны или некоторой ее части. Например, часть волны между передним фронтом веера разрежения и первоначальным направлением стенки может упасть перпендикулярно на участок резкого поворота канала на 90° или на стык в месте разветвления трубы (рис. 6.15). Другой пример — при центральном инициировании взрыва в сферическом сосуде нормальное отражение на стенке претерпит вся волна. Существуют серьезные трудности при определении амплитуды и длительности импульса давления, возникающего при отражении реальных, а не идеализированных детонационных волн. Это связано с тем, что такие процессы недостаточно изучены экспериментально, а также с тем, что результаты имеющихся исследований интерпретировались на основе идеализированных одномерных моделей детонации. Действительно, для оценки максимального давления в отраженной детонационной волне используется уравнение, связывающее перепад давления в отраженной волне  $p_{52} = p_5/p_2$ с величиной, обратной перепаду давления в падающем фронте  $p_{12} = p_1/p_2$  в нереагирующей среде  $(q=0, \gamma_1 = \gamma_2)$ :

$$p_{52} = \left[ (\gamma + 1)/(\gamma - 1) + 2 - p_{12} \right] / \left[ 1 + p_{12}(\gamma + 1)/(\gamma - 1) \right].$$
(6.26)

При значениях  $p_{12}$  в диапазоне, типичном для волн Чепмена — Жуге (0,02< $p_{12}$ <0,1), и значениях ү, характерных для нереа-



Рис. 6.16. Схема нормального отражения детонационной волны с неоднородной структурой. *TS* — контактный разрыв; *OY* — участок стенки, подвергающийся действию отраженной детонационной волны; *YZ* — участок стенки, подвергающийся действию отраженной ударной волны; *RT* — детонационный фронт, *TA* — отраженная ударная волна, ВАС — раздвоенная отраженная ударная волна. Точками показаны зоны реакции.

гирующей среды ( $\gamma = 1,3$ ), уравнение (6.26) дает  $p_{52} \leqslant 5$ . Выше излагались результаты измерений отношения давлений при отражении волны в стехиометрических ацетилено- и водороднокислородных смесях и было показано, что  $p_{52} \leqslant 2,5$ , откуда следует, что уравнение (6.26) дает чрезмерно завышенную оценку максимального давления.

Чтобы понять причины частого использования излишне упрощенных методов анализа, рассмотрим только некоторые проблемы, возникающие при изучении нормального отражения многофронтовой детонационной волны. Кроме того, укажем причины существования широких пределов изменения местного давления, а также причины трудностей определения областей с высоким местным давлением. На рис. 6.16, а показан падающий детонационный фронт ITX с широкой ячейкой (поперечная волна TV). Фронт приближается к стенке со средней скоростью М<sub>ЧЖ</sub>, а средняя скорость поперечных волн равна M<sub>t</sub>. В области 1 между фронтом и стенками сосуда находится исходная смесь. Область 2 состоит из продуктов горения смеси в зонах реакции за волной Маха и поперечным фронтом. Состав продуктов можно оценить, предположив, что они находятся в состоянии термодинамического равновесия в потоке, первоначально прошедшем через волну Маха со скоростью 1,3 Миж. В этом случае интенсивность отраженной волны при дифракции плоского

участка *TX* можно рассчитать по уравнениям (6.23)—(6.25). Далеко за пределами зоны реакции (на расстоянии порядка 5S) находится область 3, занимаемая веером разрежения, который приводит к искривлению поперечного фронта. В области 4 давление смеси на периферии меняется в широких пределах от давления в волне с  $M=M_{\rm ЧЖ}$  до давления в волне с M==0,6  $M_{\rm ЧЖ}$ . Однако смесь в области 4 не прореагировала, так что здесь  $\gamma = \gamma_1$  и q = 0.

Вблизи отражающей поверхности интенсивность отраженной волны описывается уравнением (6.26) при использовании соответствующих локальных значений параметров за падающим фронтом. Увеличение температуры и давления за отраженным ударным фронтом приведет к формированию вблизи него зоны реакции и переходу к отраженной детонации TR, как показано на рис. 16.16, б. Скорее всего наибольшие местные давления возникают за отраженной детонационной волной (область 5) в окрестности фронта TV, но метода их расчета не существует. Отметим, что уравнение (6.26) выведено для полностью заторможенной нереагирующей смеси за ударной волной с ү₅≠ү₂ и  $q_5 \neq q_2$ . Дополнительные проблемы возникают при оценке местных давлений на больших расстояниях от отражающей поверхности, когда детонационные волны распространяются в ограниченном пространстве (например, в трубах или каналах). Эти проблемы связаны с бифуркацией отраженной волны при ее взаимодействии с утолщающимся пограничным слоем за падающей волной. Процесс бифуркации более выражен в газах с низкими значениями у, поэтому в продуктах детонации он может играть важную роль.

Существует несколько альтернативных подходов к описанию нормального отражения детонационной волны; все они основаны на рассмотрении весьма идеализированных схем течения, и обычно используется модель ЗНД [311-315]. По существу они дают некоторое среднее давление, величина которого значительно меньше максимального местного давления, возникающего при отражении неоднородного детонационного фронта. В первых моделях учитывалось изменение у за падающим фронтом, но энерговыделение — нет. Несколько более общий анализ, учитывающий изменение ү, а также эффекты, связанные с тейлоровой волной разрежения за плоским фронтом реакции, был предложен в [316]. Однако выдвигались соображения, которые ставят под сомнение точность такой теории даже применительно к самым близким к идеальному фронтам, которые еще можно получить экспериментально. Например, хотя теория и предсказывает ускорение отраженной волны при ее обратном дви-жении по газу, занимаемому тейлоровой волной разрежения, она завышает значение конечной стационарной скорости

(2200 м/с вместо измеренного значения 1900 м/с). Этот экспериментальный результат был получен для стехиометрической водородно-кислородной смеси при начальном давлении 10 бар, чтобы добиться минимального отклонения от одномерной структуры волны.

Кроме трудностей в определении областей высокого давления из-за отсутствия знаний о положении поперечных волн в момент отражения фронта имеются также трудности при расчете формы профилей давления. Длительность пиков давления весьма приближенно выражается как nS/vr, где nS — расстояние между передним участком фронта и плоскостью Чепмена — Жуге, а v, — скорость отраженной волны, которая может изменяться как вдоль самого фронта вследствие неоднородности среды, в которой он распространяется, так и вдоль ограничивающей поверхности вследствие бифуркации. В трудно детонирующих средах величина nS может достигать значения 100 мм и при средних скоростях отраженной волны, не превышающих 2000 м/с, длительность пиков давления может составлять десятки микросекунд. В средах с большей детонационной способностью, для которых nS намного короче, длительность пиков может снижаться до микросекунды или ее долей. Действительно, измерения длительности пиков давления в стехиометрических водородно-кислородных смесях с помощью датчиков давления с очень коротким временем нарастания сигнала показывают, что время достижения полувысоты пика меньше микросекунды [309].

## 6.6. Выход плоской детонационной волны из узкого канала в широкий

Проблема распространения первоначально плоской детонационной волны через область резкого изменения сечения привлекла намного большее внимание, чем проблемы взаимодействия детонационных волн с ограничивающими поверхностями при других изменениях их формы [35, 89, 99, 118, 124]. Это связано с целым рядом причин, некоторые из которых упомянуты в гл. 5. С практической точки зрения наиболее важно выяснить влияние свойств среды на критический диаметр d<sub>c</sub> узкого участка канала, при котором на выходе в расширение еще образуется стационарная полусферическая детонационная волна. Это необходимо для создания научно обоснованных методов расчета и проектирования устройств, предназначенных для гашения детонационных волн. Анализ механизмов, управляющих переходом от стационарных плоских фронтов к стационарным криволинейным фронтам при выходе детонационной волны из узкого канала в широкий, несколько облегчается тем, что в тече-



Рис. 6.17. Ослабление ударной волны при выходе из узкого канала в широкий [294, 295].

ние всего процесса сохраняется симметрия относительно оси канала. В результате появляется перспектива связать критический диаметр с критической энергией инициирования сферической детонации  $E_c$ . Теперь опишем несколько подробнее достижения в создании общей теории явления, используя сведения о дифракции детонационной волны на выпуклом угле  $\theta_w < 0^\circ$ (разд. 6.2).

Рассмотрим для простоты переход плоской ударной волны в нереагирующей среде из узкого канала диаметром d<sub>0</sub> в широкий при угле  $\theta_w = 90^\circ$  в месте соединения каналов. Ha рис. 6.17 показана дифрагирующая ударная волна в момент времени, когда передние фронты веера разрежения еще не сошлись на оси симметрии [294]. В области за невозмущенной частью ударной волны между передними фронтами веера разрежения образуется усеченный конус, переднее основание которого продолжает распространяться с числом Маха падающего фронта. Угол конуса определяется векторной суммой скорости звука и скорости газа в неослабленном течении [уравнение (6.1)]. Аналогичная картина течения имеет место при распространении плоской детонационной волны Чепмена — Жуге со скоростью  $D_{\rm ЧЖ}$  в канале в виде усеченного конуса, когда продукты детонации с давлением р и скоростью и производят работу над смесью, находящейся в окружающем пространстве при более низком давлении. Можно показать, что наиболее простое соотношение между критическими энергиями и диаметрами получается путем приравнивания удвоенной произведенной работы w (для учета сферической симметрии) и критической энергии [258], что дает

$$w \sim \int_{0}^{c} p u_{\mathrm{Y} \mathrm{X}} A \, dt, \tag{6.27}$$

где A — площадь фронта,  $u_{\Psi \mathcal{K}}$  — скорость газа за волной Чепмена — Жуге и  $t_c$  — промежуток времени, по истечении которого передние фронты веера разрежения пересекутся на оси симметрии. Тогда

$$t_c = (L/S)(r_c - r_0)/D_{\rm ujk},$$
 (6.28)

где L и S — соответственно длина и ширина детонационной ячейки. Интегрируя уравнение (6.28) и выражая результат через  $d_c$  и  $d_0$  в предположении, что  $E_c = 2w$ , получим

$$E_c = (\pi p_{\mathbf{u},\mathbf{W}} u_{\mathbf{u},\mathbf{W}} / 4D_{\mathbf{u},\mathbf{W}}) (L/S) (d_c/d_0 - 1)^3.$$
(6.29)

На рис. 6.18 показаны значения Е<sub>с</sub>, которые рассчитаны по уравнению (6.29) с использованием экспериментальных значений dc для ряда углеводородов в стехнометрических смесях с кислородом и воздухом, приведенных в табл. 5.3. Расчетная кривая почти везде идет ниже экспериментальных результатов (кружки), но правильно предсказывает тенденцию резкого увеличения E<sub>c</sub> при возрастании d<sub>c</sub>. Следует соблюдать осторожность при использовании уравнения (6.29) для горючих, отличных от углеводородов, и окислителей, отличных от кислорода, особенно в средах, в которых детонационные волны образуют ячейки больших размеров. В этом случае сходство между ударной волной в нереагирующем веществе и детонационной волной нарушается, поскольку поток за неослабленной частью фронта уже не параллелен оси симметрии, и применимость известного соотношения L = 0.6S к таким средам весьма сомнительна.

Другой подход к оценке критических диаметров, который был применен к жидким взрывчатым веществам [317], но может быть в равной степени использован для газовых смесей, иллюстрируется рис. 6.19. Траектории тройных точек за неослабленной частью фронта показаны сплошными линиями. Из рассмотрения поля течения в системе координат, связанной с границей неослабленного фронта (точка A), видно, что молекулы, втекающие во фронт в окрестности A, будут реагировать при условии, что они не охлаждаются в волне разрежения BB'до тех пор, пока время их пребывания  $t_s$  не превысит период индукции  $t_c$  в области 3. Скорость BB' относительно A равна



Рис. 6.18. Связь между критическим диаметром и критической энергией инициирования детонации в смесях углеводородов с кислородом и воздухом. Кривая построена на основе концепции о «произведенной работе» [258]; кружки — экспериментальные результаты [259].



Рис. 6.19. Модель критического диаметра по Дрёмину и Трофимову [317]. Сеткой обозначены зоны реакции, штриховыми линиями — траектории тройных точек, точками — траектория переднего фронта веера разрежения.

 $(u_3-a_3)$ , где *и* и *а* — скорость частицы и скорость звука в области 3; поэтому имеем

$$(u_3 - a_3)t_c = u_3 t_s. \tag{6.30}$$

Вследствие протекания реакции в области 3 формируется поперечная волна, которая распространяется в обоих направлениях. Она достигнет точки A за время  $t_A$ :

$$t_A = u_3 t_s / (D_3 - u_3), \tag{6.31}$$

где  $D_3$  — скорость поперечной волны в области 3. При критическом диаметре трубки поперечная волна придет на ось симметрии за время  $t_A + t_c$ :

$$t_A + t_c = d_c/2v_t, \tag{6.32}$$

где v<sub>t</sub> — скорость поперечной волны. Объединяя эти уравнения, получим

$$d_c = 2u_3 v_t t_s [1/(D_3 - u_3) + 1/(u_3 - u_3)].$$
(6.33)

Поскольку экспериментальные значения  $v_t$  близки к  $a_3$ , то, приравняв  $v_t$  к  $a_3$ , можно показать [317], что уравнение (6.33) дает значения  $d_c$  для жидкого ТНТ и нитрометана.

Привлекательность такого метода анализа состоит в непосредственном использовании периода индукции, хотя в нем и содержится ряд допущений, ограничивающих его применение. Наиболее грубое из них — предположение об однородности условий в области 3. Если подставить в уравнение (6.33) величины, соответствующие фронту Чепмена — Жуге в стехиометрической ацетилено-кислородной смеси, то получится, что расчетное значение  $d_c$  на один — два порядка меньше измеренного.

Возможен более изящный подход [35]. Он включает комбинацию критерия неустойчивости, полученного Щелкиным [318] для учета химических процессов, и теории ЧЧУ для учета газодинамических процессов. Несмотря на то что такой подход ограничен пределами применимости этих теорий и достаточно сложен, он позволяет лучше понять механизм перехода от плоского детонационного фронта к полусферическому. Согласно критерию Щелкина, детонация распадается при возрастании периода индукции на время  $\Delta t_c$  такое, что отношение  $\Delta t_c/t_c > 1$ . Если выразить зависимость периода индукции от плотности  $\rho_{\rm ЧЖ}$  и температуры  $T_{\rm ЧЖ}$  за ударной волной, распространяющейся со скоростью Чепмена — Жуге, в форме Аррениуса, то получим

$$t_c = (A/\rho_{\mathbf{u}\mathbf{K}}) \exp(E/RT_{\mathbf{u}\mathbf{K}}),$$

(6.34)

где A — константа, связанная с частотой столкновений молекул, а E — суммарная энергия активации. Подстановка классических соотношений Ренкина — Гюгонио приводит к тому, что для типичных значений E и  $M_{\rm ЧЖ}$  критерий Щелкина принимает вид  $\Delta M_{\rm ЧЖ}/M_{\rm ЧЖ} \sim 0.1$ . Другими словами, плоская детонационная волна затухает, если скорость ведущего фронта спадает до 0,9  $M_{\rm ЧЖ}$ . Это прекрасно согласуется с экспериментальными исследованиями, которые показывают, что распад наступает при скорости около 0,8  $M_{\rm ЧЖ}$ , так что 0,1  $M_{\rm ЧЖ} \ll \Delta M_{\rm ЧЖ} \ll 0.2 M_{\rm ЧЖ}$ .

Записывая критерий Щелкина как  $\partial M_0/\partial y = \Delta M_{\rm ЧЖ}/L$  и обращаясь к рис. 6.20, на котором схематически показана система координат для применения теории ЧЧУ, увидим, что проблема состоит в определении  $\partial M_0/\partial y$ , где y — расстояние, пройденное частью дифрагировавшей волны, примыкающей к стенке. Положение переднего фронта определяется равенством  $\alpha = a_0 t =$ = const, где  $a_0$  — скорость звука в невозмущенной среде. Далее, траектории частиц вблизи переднего фронта определены условием  $\beta$  = const. В веере Прандтля — Майера, центрированном в вершине выпуклого угла,  $C_+$ -характеристики — прямые линии. Число Маха и отклонение траектории частиц  $\theta(M)$  по отношению к первоначальному направлению потока также сохраняются вдоль каждой  $C_+$ -характеристики, причем величина  $\theta(M)$  находится из формулы

$$\theta(M) = n^{0,5} (\operatorname{ch}^{-1} M - \operatorname{ch}^{-1} M_0),$$

где n имеет значение, определенное в табл. 6.1 для сред с разными  $\gamma$ . Угол  $m_0$  между передней C<sub>+</sub>-характеристикой и траекторией частицы за неослабленной частью фронта, определенный уравнением (6.2), позволяет найти соотношение между координатами траекторий частиц  $\alpha$  и  $\beta$  и координатами ведущей ударной волны x и y. Интегрирование уравнения (6.35) вдоль  $C_+$ -характеристики дает

$$x_s = \frac{\alpha M_0 \cos \left(\theta + m_0\right)}{\cos m_0}, \quad y_s = \frac{\alpha M_0 \sin \left(\theta + m_0\right)}{\cos m_0}.$$
(6.36)

Поскольку требуется определить значение  $\partial M_0/\partial y$  вблизи переднего фронта веера разрежения и  $M_0 = M_{\rm ЧЖ} \gg 1$ , то уравнение (6.36) можно упростить:

$$(\partial M_0 / \partial y) = M_{\mathbf{u}_{\mathbf{K}}} / \{ x_s [ \operatorname{tg} (\theta + m_0) + n^{0,5} ] \}.$$
(6.37)

Поэтому имеем

$$M_{\rm q,K}/\{x_s[tg(\theta+m_0)+n^{0,5}]\} = \Delta M_{\rm q,K}/L,$$
 (6.38)

или

$$1/[tg(\theta+m_0)+n^{0,5}] = (x_s/2S)(\Delta M_{\rm u}/M_{\rm u}), \qquad (6.39)^{-1}$$

и критическое условие

 $x_s = d_c/2 \operatorname{tg} m_0$ .

(6.40)

(6.35)



Рис. 6.20. Система координат в теории ЧЧУ при описании дифракции детонационного фронта на угле 90°.

образом, Таким уравнение позволяет (6.39)рассчитать расстояние, на котором должна образоваться полусферичеволна. комбинация ская а (6.39) уравнений И (6.40) определить критический диаметр. В обоих случаях расчетные величины, как правило, отличаются от измеренных не более чем в два раза для смесей с регулярной мелкоячеистой структурой из поперечных волн.

Идеализированная схема следового отпечатка на закопченной стенке, приведенная на рис. 6.21, иллюстрирует вос-

становление детонационной волны в стехиометрической ацетилено-кислородной смеси при выходе из узкого канала в широкий [35]. Области высокого давления R<sub>i</sub>, соответствующие участкам с мелкоячеистой сеткой следов, появляются в результате неудавшихся попыток повторного инициирования детонации. Стрелками R и R' показаны места, в которых, согласно уравнению (6.39), должен возникать стационарный криволинейный детонационный фронт. В данном случае расчет дает заниженное значение расстояния, необходимого для восстановления детонации, но в то же время достаточно хорошо описывает начало процесса повторного инициирования. Для того чтобы сформулировать надежные рекомендации по выбору наиболее правильного решения проблемы дифракции детонационной волны при резком переходе из узкого канала в широкий, необходимы дальнейшие исследования. Тем не менее комбинированный подход, основанный на теории ЧЧУ и критерии Щелкина, позволяет определить местонахождение областей, В которых начинается процесс восстановления детонации и в которых следует ожидать аномально высокого давления.

# 6.7. Распространение детонационных волн в каналах с изгибами и ответвлениями

Ввиду того что детонация наиболее часто возникает в каналах или трубопроводах, а типичные трубопроводы в магистралях химико-технологического оборудования содержат изгибы и от-

ветвления, представляется удивительным тот факт, что вымало полнено исследований дифракции детонационных волн в каналах с такими особенностями. Однако проведен целый ряд исследований распространения ударных волн в нереагирующих средах, содержащихся в каналах с изгибами [319—321] и ответвлениями [322, 323]. В большинстве случаев эти работы подтверждают, что на ранних стадиях процесса профили фронта на «расширяющих» и «отражающих» поток поверхностях достаточно точно оцениваются с помощью теории ЧЧУ. Такой упрощенный анализ становитнедействительным СЯ только тогда, когда начинают взаимодействовать волновые системы, возникающие на противоположных стенках канала. Следовательно, можно оценить максимальное местное давление, получающееся в результате нормального отражения некоторой части волны с интенсивностью. определенной по описанным выше методам. Следует отметить, что при

Рис. 6.21. Схема следовых отпечатков при восстановлении детонации в смеси  $2C_2H_2+5O_2$ , S=1,3 мм после выхода детонационной волны из узкого канала в широкий (AA' — срез канала, RR' — расчетное положение восстановления детонации,  $R_f$  — неудавшаяся попытка восстановления) [35].

правильном проектировании можно уменьшить отклонение экспериментальных профилей от расчетных и, следовательно, уменьшить вероятность появления слишком высоких местных давлений. Этого можно добиться, проектируя любое изменение сечения канала как можно более плавным. При таком проектном решении допускается значительное расстояние для завершения взанмодействий между различными волновыми системами и, следовательно, обеспечивается минимальное отклонение местных значений параметров от средних значений, рассчитанных теоретически [324].

Аналогичные рассуждения применимы и для детонационных волн, распространяющихся в каналах с изгибами и ответвлениями. Экспериментальное исследование влияния радиуса кри-



Рис. 6.22. Вид следовых отпечатков на закопченной стенке участка резкого поворота канала, свидетельствующий о восстановлении детонации после отражения тройной точки от внутренней стенки [325]. Точечные линии — профили ударной волны в нереагирующей среде.

визны R канала, поворачивающегося на 90°, с полувысотой профиль сечения r на pacнему пространяющихся по ударных И детонационных волн показало, что уменьшение асимметрии при движении ударных волн по каналу с  $R/r \ge 5$ . заполненному нереагирующей средой, наблюдается и для детонационных волн [296, 325]. Однако есть данные, ЧТО более поздние стадии взаимодействия детонационной волны с изогнутой частью особенно канала, волны большим поперечным размером намного сложнее, чем ячеек. в случае ударной волны в нереагирующей среде. Например, несмотря на то что для всех исследованных конфигураций изгибов наблюдалось восстановление стационарной детонации либо в самом изгибе. либо вниз по течению от него, расстояние, требуемое для

стабилизации, и сечения, в которых возникали давления, превышающие давление Чепмена — Жуге, зависели от конфигурации изгиба. На рис. 6.22 показан отпечаток на закопченной стенке канала с резким изгибом на 90°, оставленный детонационным фронтом с широкой ячейкой. Из рисунка следует, что стационарный фронт сформировался на расстоянии в несколько диаметров канала вниз по течению от изгиба после того, как тройная точка, возникшая при отражении волны на внешней стенке (ее траектория — линия  $O_1O_2O_3$ ), отразилась в точке  $O_3$ от внутренней стенки. Вниз по течению от точки О<sub>3</sub> появляется участок с мелкоячеистой сеткой, соответствующий области высокого давления. Хотя в данном примере подобные, но значительно менее протяженные участки имеются и вблизи внешней «отражающей» стенки, наиболее опасное давление возникает (что на первый взгляд несколько удивительно) на внутренной стенке. Поскольку такие явления присущи детонации, то при расследованиях аварийных взрывов степень повреждения внутренней стенки изгиба может служить индикатором для установления различия между дефлаграцией и детонацией.

# 6.8. Взаимодействие детонационной волны с окружающим инертным газом

Хотя, как будет показано ниже, существует возможность организации средств защиты, включающих окружение взрывчатой среды инертным сжимаемым газом [326, 327], все-таки в гл. 6 уместно рассмотреть этот вопрос. Причина — тесная связь между механизмами взаимодействия детонационной волны с окружающим газом и материалом, изложенным в предыдущих разделах. Первые исследования в этой области показали, что в детонирующих смесях, окруженных инертным газом меньшей плотности, возможно стационарное распространение детонации со скоростью, почти вдвое меньшей, чем скорость Чепмена — Жуге [116, 328].

Однако рассмотрение возможных ошибок, связанных с наличием тонких диафрагм [329], используемых для разделения сред, а также с влиянием диффузии вещества через границу раздела сред в отсутствие диафрагмы, привели к сомнениям относительно стационарности таких фронтов. В последнее время укрепляется точка зрения, что это лишь кажущееся постоянство скорости, а в действительности происходит очень медленное затухание [330].

На рис. 6.23 представлена схема затухания одномерного детонационного фронта DD' вследствие возникновения косой ударной волны D'R в инертном газе и веера разрежения D'F, проникающего в глубь зоны реакции. Это приводит к замедлению фронта с последующим переходом к дефлаграции, распространяющейся со скоростью звука в инертном газе. Линия D'S представляет контактную поверхность, которая разделяет газ, прошедший через косую ударную волну, и газ, прошедший через падающий фронт. На основе такой идеализированной схемы течения [331] было показано, что детонационные волны в каналах, ширина которых меньше, чем длина зоны реакции, должны затухать. Однако если вспомнить о том, что оценки толщины детонационных фронтов имеют ограниченную точность, а сама толщина зависит от состава смеси и от природы горючего, то возникают сомнения относительно общей применимости такого критерия при выборе диаметров трубопроводов или соответствующих характеристик насадок. Тем не менее он может быть положен в основу при проектировании устройств гашения детонации в трубопроводах, окруженных инертной сжимаемой средой различных типов. Основная проблема, возникающая при эксплуатации таких устройств, связана с обеспечением длительного разделения слоев взрывчатой и инертной смесей. Одно из возможных решений заключается в использовании оболочки ИЗ пенопласта, содержащей инертный газ



Рис. 6.23. Ослабление детонации во взрывчатой смеси, окруженной инертной сжимаемой средой [331].

(например, гелий или менее эффективный азот). В этой связи вызывает интерес использование жесткого пенополиуретана для ослабления действия ударно-волновой нагрузки на конструкции [332].

### 6.9. Преломление детонационных волн в смесях разного состава

Детонационная волна, распространяющаяся по смеси горючего с окислителем, образовавшейся в результате утечки одного из компонентов из сосуда высокого давления, будет встречать по мере движения участки с широким диапазоном изменения состава. Такие изменения скорее всего будут проявляться в виде градиентов, существующих на протяженных участках. Но также возможны обстоятельства, при которых в технологическом аппарате возникают области с резким изменением состава. С практической точки зрения большой интерес представляет влияние изменения скорости звука, отношения теплоемкостей. а также изменения выделяемой химической энергии на процесс преломления волны и особенно на расстояние, необходимое для преобразования фронта к новым условиям.

Сложности, обусловленные процессами преломления, впервые встретились при анализе исследований инициирования детонации в замкнутых объемах, когда источником инициирования служила стационарная детонационная волна в хорошо изученной смеси [333]. Стационарный фронт разрывал диафрагму, разделяющую смеси, и, выходя в исследуемую смесь, либо замедлялся до некоторой постоянной скорости, либо инициировал стационарную детонацию, причем в некоторых случаях это происходило на расстояниях порядка 50 диаметров трубы от места расположения диафрагмы. В отсутствие диафрагмы расстояние, необходимое для формирования стационарного фронта в исследуемой смеси, уменьшалось почти в 10 раз.

По-видимому, имеется лишь одно детальное исследование преломления детонационной волны на поверхности раздела двух различных газообразных взрывчатых смесей, разделечных тонкой пленкой [334]<sup>10</sup>. В работе [334] исследовалось преломление детонационных волн при переходе из смеси СН<sub>4</sub>+2O<sub>2</sub> в метано-кислородные смеси различного состава и систематически изучалось влияние изменения угла падения на картину преломления волны. Подобные явления в инертной среде [335] объясняются на основе классической теории Патерсона [336], которая впоследствии была распространена и на детонационные волны [337]. В этой теории свойства преломленной ударной волны и свойства отраженной от границы раздела волны сжатия или волны разрежения определяются в зависимости от соотношения акустических проводимостей сред.

В экспериментах с детонационными волнами обнаружены дополнительные особенности, вызванные наличием зон реакции. Эти особенности проявлялись сильнее при переходе фронта из среды более «быстрой» (с большей скоростью детонации Чепмена — Жуге) в среду более «медленную». Аналогичные эффекты отмечались и при исследованиях поперечных волн, причем при переходе из «быстрой» среды в «медленную» детонация ослаблялась постепенно. Однако из этих экспериментов невозможно сделать какие-либо выводы относительно длительности перехода детонационной волны к новому значению скорости детонации Чепмена — Жуге.

Ряд работ посвящен исследованию распространения детонационных волн в средах с малыми градиентами состава горючей смеси [338, 339]. Однако методики экспериментов в некоторых из них несовершенны и вызывают критическое отношение к результатам. Смешение после устранения диафрагмы, разделяющей секции в горизонтальной трубе, может оказаться таким, что использование диффузионной теории для расчета градиентов состава приведет к величинам, не соответствующим реальности [338]. В настоящее время практически всеми признано, что изменение состава смеси быстро отражается на скорости фронта [307, 338, 339]. Это не удивительно в свете аналогии с детонационной волной, движущейся в канале с плавным изменением сечения. В таком случае происходит быстрое усреднение эффектов различных взаимодействующих волновых систем. По-видимому, всегда можно считать, что при постепенном

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Кроме упомянутой работы преломление детонационных воли исследовалось также в работе Л. Г. Гвоздевой и О. А. Предводителевой «Исследование тройных конфигураций детонационных воли в газах». — Физика горения и взрыва, 1969, т. 5, № 4, с. 451—461. — Прим. рсд.

ослаблении пересжатых детонационных волн в газовых средах с медленно изменяющимся составом области с высоким местным давлением не возникают.

### 6.10. Заключительные замечания

Систематические исследования взаимодействия детонационных волн с различными типами изменений ограничивающих поверхностей, характерными для аппаратов химической технологии, начали появляться только в последнее время. Первоначально цель таких исследований, как правило, сводилась к определению пиковых давлений при дифракции и, если возможно, к указанию областей, в которых они возникают, т. е. к информации, необходимой для расчетов на прочность при проектировании безопасных в работе аппаратов химической технологии. Важным следствием такой работы могло бы стать установление признаков, отличающих профили местного давления в детонационных волнах от профилей, генерируемых волнами горения.

Подводя итог, можно сказать, что экспериментальные данные, полученные к настоящему времени, свидетельствуют о том, что применение слишком упрощенного подхода к проектированию оборудования, которое может быть подвергнуто действию детонационной волны, связано с определенным риском. Haпример, несмотря на то что возрастание давления при взаимодействии фронта с различными преградами можно приближенно оценить по простым одномерным теориям, точность таких оценок снижается по мере приближения состава взрывчатых смесей к концентрационным пределам детонации. Более того, хотя на первый взгляд случай нормального отражения детонационной волны от закрытого торца трубы наиболее прост для анализа в таких системах, в действительности он оказывается наиболее сложным. В самом деле, в настоящее время нет надежного метода, учитывающего двойственный эффект отражения ведущей ударной волны — формирование отраженного детонационного фронта и его быструю бифуркацию. Наконец, даже если проектом предусмотрены лишь плавные изменения сечения трубопроводов, то для обеспечения целостности оболочки все равно неперспективно ограничиваться только упрочнением отдельных участков с различными геометрическими особенностями. Нужны дальнейшие эксперименты по взаимодействию с различными преградами неплоских детонационных волн, характерных для околопредельных сред. Кроме того, для углубления представлений об основных механизмах рассмотренных явлений эти эксперименты могли бы дать дополнительную информацию об отличительных признаках детонации и дефлаграции.

### 7 Разрушительное действие детонационных волн

### 7.1. Введение

В книге Бейкера и др. [340] весьма подробно освещены вопросы расчета нагрузок, испытываемых различными сооружениями при воздействии взрывных волн, и приведена ценная информация о критериях поражения зданий, промышленных объектов, транспортных средств и человека. Эти вопросы рассмотрены в основном применительно к случаю сферических взрывных волн в неограниченном объеме при взрыве заряда конденсированного взрывчатого вещества или при разрыве сосудов высокого давления почти сферической формы. По существу все эти сведения непосредственно применимы и для оценки поражающего действия взрывных волн в атмосфере, например при детонации облака топливно-воздушной смеси [341].

Наличие такого доступного источника информации о поражающем действии взрывных волн с N-образным профилем давления, для которого хорошо известны длительности фаз сжатия и разрежения, позволяет не рассматривать здесь эти вопросы. Ввиду того что при детонации газовых систем околопредельного состава амплитуды и длительности профилей давления изменяются в широких пределах, в данной монографии не обсуждаются работы, в которых делались попытки смоделировать поражающее действие газовой детонации с помощью зарядов конденсированных взрывчатых веществ. При рассмотрении таких работ выясняется, что объем данных по поражающему действию детонации бедных топливно-воздушных смесей весьма ограничен. Оказывается, что экспериментальные исследования проводились в основном на стехиометрических смесях, тогда как аварийные взрывы на производстве происходят в смесях заранее неизвестного состава.

В настоящей монографии не учитывается возможность значительного термического действия детонации. Это допущение оправдано высокими значениями скорости стационарной детонации Чепмена — Жуге и тем, что процессы теплопроводности и конвективной теплопередачи сравнительно медленны. Однако в некоторых случаях термическое действие детонации нельзя не учитывать, например если стенки, ограничивающие детонирующую смесь, выполнены из горючего материала (в работе [342] наблюдалось горение стенок детонационных труб из поливинилхлорида и плексигласа в потоке окисляющих компонентов за ведущей ударной волной). В некоторых случаях необходимо учитывать и излучение от продуктов детонации, распространяющейся в горючей пылевзвеси, подобно тому как Мур и Вейнберг [255] проанализировали эффект излучения от газовых облаков большого объема. В данном случае увеличение излучательной способности может быть вызвано не большой длиной оптического пути, а увеличением плотности двухфазной среды в результате ее ударного сжатия.

С общими вопросами разрушительного действия детонационных волн теснее связаны работы по изучению воздействия ударных волн в нереагирующих газах на препятствия, установленные в обычной ударной трубе на стенке или между стенкой и осью. В такой трубе газ высокого давления первоначально отделен диафрагмой от исследуемого газа низкого давления. После разрыва диафрагмы газ высокого давления, действуя как поршень, порождает серию волн сжатия в исследуемом Поскольку в каждой из волн сжатия исследуемый газ разогревается и при этом повышается скорость звука в нем, то следующие друг за другом волны в конце концов сливаются и на некотором расстоянии от диафрагмы образуется ударная волна. Варьируя отношение давлений в секциях высокого и низкого давления и используя в качестве толкающего газа водород или гелий, можно увеличить число Маха генерируемой ударной волны до 4, причем эта волна будет распространяться со сверхзвуковой скоростью относительно холодного газа перед ней и с дозвуковой скоростью относительно горячего газа за ней. В обычных ударных трубах число Маха ударной волны и перепад давления на ней, как правило, получаются более низкими, чем значения, характерные для детонации Чепмена — Жуге, однако в специальных ударных трубах можно достичь и этих значений. Кроме того, путем соответствующего подбора соотношения длин секций высокого и низкого давления обычной ударной трубы можно смоделировать и тейлорову волну разрежения, примыкающую к детонационной волне; для этого камеру высокого давления укорачивают, и тогда волна разрежения отражается от закрытого торца секции высокого давления, а затем догоняет ударную волну. Недавно опубликован большой обзор работ по изучению нестационарных взаимодействий ударных волн с различными преградами; поэтому читатель, интересующийся характером изменения местного давления при обтекании препятствий ударными волнами, легко найдет такую информацию в работе [279].

Следует отметить некоторые работы по исследованию ударных волн в нереагирующих средах, в которых хотя и не делались попытки моделирования нагрузки от детонационных волн, но которые выявили ряд особенностей, в той или иной степени пмеющих отношение и к детонационным волнам. Результаты измерения напряжений, возникающих в алюминиевых стенках ударной трубы под действием падающей и отраженной волн [343], показали, что для описания деформаций можно исполь-зовать теорию тонких оболочек [344]. Кроме того, профили напряжений в неупругом режиме деформирования свидетельствуют о том, что за фронтом возникает зона релаксации напряжения длительностью около 1 мс. Аналогичные эксперименты показали, что стенки из поликарбоната и плексигласа ведут себя совершенно по-разному, причем при нагружении стенок из поликарбоната сначала возникает пластическая деформация, а затем происходит разрушение стенки на две или три части [345]. Стенки из плексигласа, напротив, ведут себя как хрупкое тело, разрушаясь на несколько сотен осколков с широким распределением по размерам. На основе полученных резуль-татов предлагается использовать подобные испытания для того, чтобы дополнить или заменить динамические испытания по Шарпи.

Используя различные подходы, можно показать, что максимальная сила  $F_m$ , действующая на пластину при внезапном приложении нагрузки с продолжительностью, много большей периода собственных колебаний системы, достигает удвоенного значения силы, действующей на поверхность при медленном приложении нагрузки той же амплитуды. Следуя Коулу [346], рассмотрим динамическое нагружение конструкции с помощью модели, состоящей из пружины жесткостью k, один копец которой заделан, а к другому присоединен груз массой m. Тогда возвращающая сила F, действующая на массу, перемещенную на расстояние x, запишется как

F = kx.

(7.1)

При внезапно приложенной силе *Р* уравнение движения имеет вид

$$m(d^2x/dt^2) + kx = P,$$
 (7.2)

причем P=0 при  $t_1 < t < 0$  и  $P=P_0$  при  $0 < t < t_1$ . Решение уравнения (7.2) выглядит следующим образом:

$$F = kx = A\cos\omega t + B\sin\omega t + P, \qquad (7.3)$$

где  $\omega = \sqrt{k/m}$ , *A* и *B* — постоянные интегрирования. Учитывая начальные условия x = dx/dt = 0 при t = 0 и то, что *x* и dx/dt — непрерывные функции, получим

$$F = P(1 - \cos \omega t), \quad 0 < t < t_1, \tag{7.4}$$

 $F = P[\sin \omega t_1 \sin \omega t - (1 - \cos \omega t_1) \cos \omega t], \quad t_1 < t.$ (7.5)



Рис. 7.1. Деформирование алюминиевого диска под действием статической нагрузки и при отражении от него ударной волны в нереагирующей среде [347].

Максимальная сила в момент времени  $t_1 = \pi/\omega$  равна 2*P*, а перемещение, вызванное ступенчатым импульсом нагрузки большой продолжительности, может достигать удвоенного значения перемещения, вызванного медленно прикладываемой нагрузкой.

В работе [347] исследовалось деформирование тонких пластин из различных металлов. Пластины устанавливались в конце камеры низкого давления в обычной ударной трубе и подвергались действию импульса давления за отраженной волной, характеризуемого определенной длительностью. В общем случае наблюдаемое отношение величины деформации, вызванной быстро приложенным импульсом давления, к величине деформации при медленно прикладываемой нагрузке было меньше чем 2 и зависело от степени деформирования и свойств материала пластины (например, степени отжига). При больших деформациях пластины уже деформировались не идеальным образом, а приобретали форму, близкую к конической в случае пластин из алюминия и из мягкой стали, или форму с выпучиванием в трех или четырех местах в случае пластин из отожженной меди. По кривым, приведенным на рис. 7.1, можно судить об изменении формы алюминиевого диска, подвергнутого действию статической нагрузки или отраженной ударной волны: в первом случае диск принимает форму с постоянным радиусом кривизны, а при динамической деформации в его центральной части (>25 мм) наблюдаются отклонения от сферичности.

# 7.2. Первые эксперименты по измерению эффективного давления в детонационных волнах

Первые эксперименты по изучению свойств детонационных волн [19, 162] отличались особым изяществом и послужили толчком для ряда дальнейших исследований [348, 349]. Систематическому изучению в них, по-видимому, подверглась лишь проблема взаимного отражения детонационных волн при лобовом столкновении [349]. Для измерения давления была выбрана весьма кропотливая методика, заключающаяся в использовании стеклянных трубок с различной толщиной стенок. Медленно увеличивая толщину стенки, исследователи добивались того, чтобы нагрузки, вызванные детонационными волнами, не раз-рушали трубку. Затем трубки такой же толщины калибровались по испытаниям на разрыв под действием гидравлического давления. К сожалению, существуют некоторые факты, свидетельствующие об аномальном поведении стекла при быстром приложении нагрузки. Так, установлено, что вероятность разрыва стеклянной трубки вследствие прохождения по ней волны уменьшается при охлаждении стенок, хотя при продолжительном нагружении, обусловленном последовательным прохождением по трубке целого ряда детонационных волн, вероятность разрушения (как и следовало ожидать) возрастает [288]. Кроме того, при трактовке результатов первых исследований взаимного отражения детонационных волн [348] возникают дополнительные трудности, связанные, по-видимому, с тем, что разветвление трубы, используемое для формирования двух детонационных фронтов из одного, и изогнутость ответвлений приводят к частичному ослаблению сталкивающихся волн. Исследования показали, что при отражении волн давление повышается незначительно. Более поздние эксперименты [349], в которых проводился тщательный выбор формы разветвлений и изгибов, показали, что в смеси C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>+2O<sub>2</sub> взаимное отражение детонационных волн приводит к повышению давления от 58 до 75 бар. Измеренное эффективное давление в падающем фронте близко к среднему значению между теоретическим пиковым давлении давлением Чепмена — Жуге ем (около 88 бар) (около 44 бар). При отражении волн можно ожидать несколько боль-шего повышения давления, чем наблюдаемое; однако, чтобы интерпретировать результаты на основе измеренного эффективного давления, понадобилось бы намного больше сведений о свойствах фронта и поведении стенок.

Ввиду необходимости улучшения методики измерения давления Кэмпбелл и др. [350] использовали образование среза по периферии медного диска при отражении от него детонационной волны. Диски были откалиброваны с помощью медлен-

	1	1	1	1
Смесь	Толщина срезанного диска, мм	Толщина не- срезанного диска, мм	Наилучшая оценка эффек- тивного давле- ния, бар	Давление, рас- считанное [31] для падающей волны Чепме- на — Жуге, бар
$C_2H_4 + 2O_2$	0,94	1,19	41,5	38,6
$C_2H_4 + 3O_2$	0,79	0,94	34,0	33,5
$2C_{2}H_{4} + 13O_{2}$	0,58	0,74	26,0	25,8
$C_2H_4 + 19O_2$	0,48	0,55	19,0	16,0
$CH_4 + O_2$	0,79	0,94	34,0	31,2
$CH_{4} + 2O_{2}$	0,79	0,94	31,0	28,8
$CH_4 + 4O_2$	0,58	0,74	26,0	23,2
$CH_4 + 8O_2$	0,55	0,58	22,4	17,6
$C_2H_2 + O_2$	0,94	1,19	41,5	37,5
$2C_{2}H_{2}+5O_{2}$	0,79	0,94	34,0	33,0
$2C_{2}H_{2} + 15O_{2}$	0,58	0,74	26,0	21,2
$C_2H_2 + 10O_2$	0,55	_	>21,8	19,3
$2H_2 + O_2$	0,48	0,55	20,4	18,6
$7H_2 + O_2$	0,38	0,48	15,0	15,0
$2H_2 + 6O_2$	0,38	0,48	15,0	14,1
$2CO + O_2$	0,55	0,58	23,0	—

Таблица 7.1. Эффективные давления за отраженными детонационными волнами в различных смесях [350]

но прикладываемой пневматической нагрузки. Предполагалось, что сопротивление срезу одинаково при динамических и статических нагрузках. Эффективное давление рассчитывалось по минимальной толщине диска, не срезаемого детонационной волной. В табл. 7.1 приведена подборка результатов Кэмпбелла для различных горючих, смешанных с кислородом, указаны толщины дисков, срезаемых и не срезаемых детонационной волной при отражении, и значения эффективного давления, рассчитанные по этим толщинам. В таблице приведены также расчетные значения давления в волнах Чепмена — Жуге в перечисленных смесях. Напомним, что эти значения составляют приблизительно половину пиковых давлений на фронте волны. Поскольку при отражении волны происходит возрастание давления, приведенные значения эффективных давлений намного меньше действительных величин. На рис. 7.2 приведена кривая, построенная в координатах эффективное давление — давление Чепмена — Жуге, причем последнее рассчитывалось на

основе экспериментальных измерений скорости фронта в исследуемых смесях:

$$p_{\mathbf{u},\mathbf{K}} \approx \gamma M^2 / (\gamma + 1).$$
 (7.6)

Построенная кривая также показывает, что измеренные значения эффективного давления ниже значений, которые должны быть при отражении. Более того, ход кривой предполагает возможное изменение механизма разрушения при давлениях более 20 бар за волной Чепмена — Жуге, что связано с выходом кривой на постоянный уровень зпачений при возрастании числа Маха детонационной волны на ЭТОМ участке. Однако не установлекритерием HO, всегда ЛИ



Рис. 7.2. Корреляционная связь между давлениями, рассчитанными по действию отраженной детонационной волны, и давлениями в волне Чепмена — Жуге.

разрушения является срез диска по всей периферии, хотя фотографии образцов без среза и свидетельствуют о почти коническом вытягивании дисков. Возможно, что срез по окружности при наибольших давлениях связан с достаточно быстрым ускорением центральной части, что приводило к преимущественному утончению диска вблизи зажимного устройства.

В литературе встречаются описания целого ряда других разрушений, вызываемых детонационными волнами. Например, Пейман и Шеферд [351] сообщают о раскрытии щели длиной 1,5 м во взрывной галерее при детонации стехиометрической смеси метана с воздухом. Однако в опубликованных работах, как правило, приведено слишком мало данных о расположении инициатора, геометрии ограничивающих поверхностей, механических свойствах стенок и степени однородности состава смеси, чтобы сделать какие-либо заключения о величине эффективного давления.

### 7.3. Разрушение детонационными волнами химического оборудования

Большинство данных, полученных при анализе взрывов на предприятиях, характеризуется одинаковыми неопределенностями относительно причин возникновения детонации, равномерности ее распространения, существования каких-либо препятствий на ее пути и динамической реакции ограничивающей поверхности [352, 353]. Бо́льшая часть экспериментальных работ по расходящимся детонационным волнам в свободном пространстве засекречена; поэтому ценность опубликованных примеров разрушения невелика. Заинтересованный читатель может обратиться к обзорам последних исследований некоторых типичных разрушений, вызываемых детонацией в разнообразном промышленном оборудовании, транспортных средствах и зданиях (см., например, [354]).

В литературе имеются примеры подробного анализа аварий. Особенно поучительны отчеты о расследовании причин и последствий взрыва на крупном реакторе для гидроформинга в Уитинге (шт. Индиана, США) в августе 1955 г. В них содержатся некоторые полезные рекомендации по использованию металлофизических данных для установления причины детонации [355, 356]. Для того чтобы проследить траекторию фронта, использовались линии Людерса (линии скольжения), возникающие в стали при превышении предела упругости. Если учесть сложность демонтажа остатков оборудования, то очевидны преимущества внешних приборов, отслеживающих траекторию фронта. Однако в данном случае аппарат был демонтирован, и свидетельства разрушений внутренних конструкций подтвердили траекторию, даваемую линиями Людерса. Дополнительные данные по положению места инициирования детонации были получены на основе изучения направления колосовидной структуры на поверхности металла, связанной с областями, в которых конструкция разрушалась в хрупком режиме. Имеются также рекомендации по расчету вероятных скоростей осколков, которые образуются при разрушении оборудования, содержащего горючие смеси при различных температурах и давлениях, хотя допущения, принятые при оценках (такие, как механизм распространения трещин и пренебрежение волнами разрежения, возникающими при ускорении осколков), еще требуют обоснования.

## 7.4. Экспериментальные исследования разрушений, вызываемых детонационными волнами

Существует еще ряд работ, в которых исследовались эффекты, возникающие при нормальном отражении детонационных волн от тонких металлических диафрагм. Среди них отметим работу [161], где для оценки давлений, генерируемых при отражении детонационных волн в смесях аммиака с закисью азота, измерялась деформация гидравлически откалиброванных стальных пластинок. Интересно, что в этой работе сообщается о хорошем соответствии между давлением, полученным на основе таких измерений, и давлением, полученным из расчетов отражения



Рис. 7.3. Влияние механического упрочнения на давление разрыва дисков из нержавеющей стали при динамическом нагружении [359]. 1 — диски, не подвергнутые предварительной обработке взрывной волной; 2 и 3 — диски, подвергнутые действию соответственно одной и двух отраженных детонационных волн.

стационарной волны Чепмена — Жуге в исследуемой смеси. Однако следует соблюдать осторожность при использовании сомнительного соотношения для давления в отраженной волне [357]. Исследование действия детонационных волн в стехиометрических смесях природного газа с воздухом при отражении от алюминиевых дисков показало, разрушаются ЧТО диски в динамическом режиме при несколько меньших давлениях. чем предельно допустимые статические давления [358]. Было постулировано, что это может быть результатом вибрационной усталости материала. Однако более вероятным представляется объяснение этого эффекта, связанное с отсутствием учета увеличения давления при отражении фронта.

Лукер и Лейбсон [359] провели систематическое исследование разрушения диафрагм из нержавеющей стали, никеля, фосфористой бронзы и холоднокатаной стали и изучили эфмеханического упрочнения фекты при высоких скоростях деформирования. Последнее достигалось многократпри ных отражениях детонационных волн от диска, при которых возникали давления, меньшие предела разрушения. Как правило, разрушение наступало в результате среза диска по периферии. Показано, что динамическое давление разрыва (p<sub>d</sub>) дисков из различных металлов больше или равно предельному статическому давлению разрыва (ps), причем отношение этих величин лежит в пределах 1<p\_d/p\_s<1,39. Результаты Лукера и Лейбсона по механическому упрочнению диафрагм из нержавеющей стали и обусловленному этим возрастанию динамичес-

Образец	Темиература образ- ца, °С	Давление раз- рыза, бар		Напряжение разрыва, бар		Деформация, %	
		рассчитанное по скорости детонации	оценсиное по прочности на разрыв	рассчитанное по измерениям	предел прочно- сти на разрыв	окружная де- формация в трубах	отлолительное удлячение при испыталии на разрыв
Участок горячека- таной трубы из углеродистой стали Участок холодно- тянутой трубы из углеродистой стали Участок трубы из нержавеющей ста- ли	$\begin{vmatrix} 24 \\ -90 \\ -146 \\ 24 \\ -90 \\ -146 \\ -146 \end{vmatrix}$	$\begin{array}{c} 171 \\ 160-241 \\ 164-259 \\ > 245 \\ 293 \\ 238-313 \\ > 314 \end{array}$	109 150 190 230 260 340 306	6800 9200 12250 >8800 10200 10900 —	4400 5800 7300 5700 6500 8000 12000	$ \begin{array}{r} 10-20\\ 20\\ 1\\ 8\\ 1-2\\ 0,5\\ 28\\ \end{array} $	30 28 10 12 16 15 38

Таблица 7.2. Деформирование металлических стенок детонационной волной [360]

кого давления разрыва показаны на рис. 7.3. Для того чтобы аварийный сброс давления в реакционном сосуде произошел при ожидаемом давлении разрыва диафрагмы или при более низком давлении и в связи с имеющимся разбросом данных разных исследователей, в интересах безопасности желательно испытывать диски, предназначенные для обеспечения сброса ударно-волновых давлений, в динамическом режиме. Важно помнить также о последствиях возможных эффектов механического упрочнения: например, после взрыва в оборудовании желательно заменять разрывные диафрагмы, не имеющие видимых повреждений. Далее, при оценке действия взрыва по деформации или разрыву пластинки, от которой отразилась детонационная или ударная волна, следует учитывать возможность того, что пластинка подверглась механическому упрочнению в результате предшествующих взрывов, не вызвавших ее разрушения.

Наиболее обширное исследование разрушительного действия детонационной волны — работа Рэндалла и Гинзбурга [360], которые определили давления в падающих детонационных фронтах, распространяющихся в смесях  $CH_4+2,7O_2$ , необходимые для разрыва труб из различных материалов. Они использовали материалы, приведенные в табл. 7.2, и изучали влияние пластичности посредством охлаждения образцов ниже температуры перехода от пластических свойств к хрупким. Может оказаться полезным краткое изложение аргументации, на основе



Рис. 7.4. Простая модель пластического деформирования стенки под действием ступенчатого импульса давления (*a*) [360]. *А* — область пластического деформирования.

которой авторы получили давления разрыва и величины напряжений из известных значений пределов прочности материалов на разрыв, также приведенных в табл. 7.2. Если предположить, что скорость фронта Чепмена — Жуге в смеси, близкой к стехиометрической, достаточно высока, а профиль давления таков, что его можно рассматривать как внезапно приложенную нагрузку, имеющую одинаковую величину по всей длине образца (рис. 7.4, а), то радиальная скорость и ускорение элемента стенки будут изменяться, как показано на рис. 7.4, б и в. При расширении стенки напряжение в ней увеличивается синусоидально (рис. 7.4, г) до тех пор, пока не уравновесит давление в детонационной волне. На этом этапе напряжение равно статическому давлению, и элемент, казалось бы, должен прийти в состояние покоя. Однако при напряжении, равном статическому давлению, стенка имеет максимальную радиальную скорость, в связи с чем напряжение удваивается, за исключением случаев, когда напряжения от статического давления не совпадают с пределом текучести. Повышая рабочее давление от опыта к опыту, Рэндалл и Гинзбург доказывают, что пластическое течение возникает сначала на этом этапе деформирования. Плато на кривой ускорения является следствием того, что на-



Рис. 7.5. Ускорение элемента стенки трубы под действием постоянного давления *p*.

пряжение в стенке трубы становится постоянным. В соответствии с этим скорость стенки уменьшается до нуля линейно во времени, причем ее растяжение происходит в режиме пластической деформации, наблюдаемой в отдельных экспериментах.

Упрощенный анализ, аналогичный анализу по уравнениям (7.1)—(7.5), может быть

основан на рассмотрении элемента стенки трубы, показанного на рис. 7.5. Обозначив через  $\rho$  плотность материала стенки, h — толщину стенки, T — период собственных колебаний стенки, E — модуль упругости Юнга, m — массу стенки в расчете на единицу площади,  $R_0$  — радиус трубы, p — статическое давление, действующее на стенку, найдем, что радиальное смещение стенки r запишется как

$$r = pR_0^2/Eh$$
,

а период собственных колебаний стенки — как

$$T = 2\pi \sqrt{m/k} = 2\pi R_0 \sqrt{\rho/gE}$$
,

где k — коэффициент упругости, g — ускорение свободного падения. В упругой области деформации радиальная скорость стенки v определяется из уравнения

$$\frac{dv}{dt} = (p - kr)/m. \tag{7.9}$$

Решение уравнения (7.9) в зависимости от времени *t*, отсчитываемого от момента приложения импульса нагрузки, имеет вид

$$r = (pR_0^2/Eh)\{1 - \cos[(t/R_0)\sqrt{gE/\rho}]\}, \qquad (7.10)$$

а касательное напряжение по окружности о описывается формулой

$$\sigma = (pR_0/h) \{1 - \cos[(t/R_0)\sqrt{gE/\rho}]\}.$$
(7.11)

Поэтому время до наступления пластического течения  $t_y$  как функция предела текучести определяется из уравнения

$$\cos \left[ (t_y/R_0) \sqrt{gE/\rho} \right] = 1 - (\sigma_y h/pR_0) = B.$$
(7.12)

Таким образом, скорость и ускорение в момент начала пластического течения выражаются соотношениями

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)_{y} = \frac{pR_{0}}{Eh} \sqrt{gE(1-B^{2})/\rho},$$
(7.13)

$$(dv/dt)_y = pgB/\rho h. \tag{7.14}$$

(7.8)

Следовательно, происходит замена синусоидального решения уравнения движения на линейную функцию времени. Предположив, что пластическое течение наступает при превышении предела упругости, можно получить площадь под кривой пластической деформации на рис. 7.4, в от момента начала течения до того момента, когда стенка становится неподвижной, как отношение радиальной скорости к ускорению:

$$A = pR_0^2(B^2 - 1)/2EhB$$

(7.15)

Очевидно, что к ряду допущений, на которых основан такой анализ, можно отнестись критически. Среди них следует отметить предположение об идеализированном профиле давления, возникающем за падающей детонационной волной, предположение о том, что пластическое течение начинается при превышении предела упругости, а также пренебрежение влиянием механического упрочнения на увеличение прочности и возможной релаксацией деформаций в пластическом режиме. Использование более реалистических профилей давления обсуждается в последующих разделах. Отметим также, что результаты Рэндалла и Гинзбурга нежелательно экстраполировать на трубы или сосуды с бо́льшими диаметрами и, следовательно, с бо́льшими характерными временами динамической реакции и на материалы, в которых скорость волны напряжения близка к скорости Чепмена — Жуге в газовой смеси. Объяснение причин второго предостережения дано в последующих разделах. Несмотря на указанные неопределенности, полученные результаты позволяют сделать целый ряд интересных выводов, которые могут иметь общее значение. Как следует из табл. 7.2, давление в детонационной волне, полученное на основе начального давления смеси и измеренной скорости фронта, как правило, больше статического давления разрыва, которое рассчитывалось по стандартному соотношению для тонкостенного цилиндра ( $p_b = \sigma h/R_0$ ) и по известному значению предела прочности материала на разрыв при соответствующей температуре. Более того, оказалось, что степень пластической деформации образца до разрыва не оказывает существенного влияния на измеренные значения давления разрыва, причем иногда при наибольших измеренных давлениях наступило хрупкое разрушение. Напряжения, требуемые для появления пластического течения в образце, значительно превышают статический предел текучести. На основе интуитивных соображений можно предположить, что количество осколков, образующихся при разрушении трубы, возрастает при постепенном уменьшении температуры стенки — ниже точки перехода от одного режима разрушения к другому. Интересно, что расчет скорости деформации, возникающей при ударных испытаниях по Шарпи на образцах

с надрезом, показал, что скорость деформирования сравнима с наибольшими значениями, измеренными авторами на их экспериментальной установке. Таким образом, испытания по Шарпи могут дать ценную информацию о деформировании стенок из различных материалов.

Можно решить уравнения радиального движения стенки цилиндра и в случае импульса давления, который имеет большее сходство с профилем давления в детонационной волне. Де Малербе и др. [361] задавались импульсом давления в виде

$$p(t) = p_i(1 - t/t_i)$$
 при  $0 < t < t_i$ ,  
 $p(t) = 0$  при  $t = t_i$ ,
(7.16)

где  $p_i$  — амплитуда импульса, а  $t_i$  — продолжительность импульса. Подставив (7.16) в уравнения движения и сохранив принятые обозначения, получим

$$r = p_i \varphi / T_{\rm Q} h. \tag{7.17}$$

Тогда окружное напряжение запишется в виде

$$\sigma_h = p_i r \varphi / h, \tag{7.18}$$

где

 $\varphi = 1 - t/t_i - \cos(Tt) + \sin(Tt)/Tt_i \quad \text{при} \quad 0 \le t \le t_i,$  $\varphi = [1 - \cos(Tt_i)] \sin(Tt)/Tt_i - [1 - \sin(Tt)/Tt_i] \cos(Tt)$ 

при

$$t > t_i. \tag{7.19}$$

Аналогично определяется осевое напряжение  $\sigma_z$ , возникающее в торцевой стенке при нормальном отражении детонационной волны:

$$\sigma_z = p_r r \varphi / 2h, \tag{7.20}$$

где *p<sub>r</sub>* — амплитуда давления в отраженной волне.

В ряде экспериментов с детонационными волнами в ударной трубе диаметром 610 мм, сделанной из нержавеющей стали и заполняемой стехиометрическими смесями водорода с кислородом при давлениях ниже атмосферного, с помощью полупроводниковых тензодатчиков измерялись окружные и осевые деформации в стенках, а с помощью пьезоэлектрических датчиков давления — профили давления [361]. Последние использовались для получения величин  $t_i$ ,  $t_r$ ,  $p_i$  и  $p_r$ . Однако заранее не ясно, каким давлениям — пиковому давлению фон Неймана или давлению Чепмена — Жуге — соответствуют измеренные величины  $p_i$  и  $p_r$ , которые в дальнейшем использовались для расчета  $\sigma_h$  и  $\sigma_z$ , хотя более вероятно, что измерялись давления



Рис. 7.6. Сравнение расчетных значений окружного напряжения по принятому закону изменения давления  $[p(t) = p_i(1-t/t_i), 0 < t < t_i$  и  $p(t) = 0, t > t_i]$ с измеренными [361]. Расстояние от места инициирования (м): 1 - 5,18; 2 - 3,96.

Чепмена — Жуге. На рис. 7.6 показано, как расчетные (сплошная линия) и измеренные (кружки и квадраты) значения скружного напряжения изменяются в зависимости от начального давления газовой смеси и, следовательно, от p<sub>i</sub>. Экспериментальные результаты приведены для двух различных сечений трубы, в которых устанавливались датчики. Поскольку экспериментальные точки в сечении, находящемся ближе к источнику инициирования детонации, лежат несколько ниже, следует считать, что полностью сформированная волна Чепмена — Жуге возникает только на расстояниях, больших чем 4 м от источника инициирования. Вообще говоря, теория приводит к вполне удовлетворительным прогнозам величин окружного и осевого напряжений, а также прекрасно описывает начальные стадии нарастания окружного напряжения. Однако авторам не удалось объединить окружные и осевые напряжения для определения максимального суммарного напряжения. При специфических условиях их экспериментов окружные напряжения спадали до значения, составляющего приблизительно 50% максимальной величины, прежде чем формировались осевые напряжения, связанные с отражением фронта.

Свое дальнейшее развитие, включающее учет изменения отношения скоростей волн в газе и в стенках, теория деформации оболочек получила недавно благодаря работам Броссара



Рис. 7.7. Давление, полученное по измерениям деформации стенок трубы из ПВХ под действием детонационной волны, распространяющейся в смеси  $C_3H_8+5O_2$  ( $D_{4}W_{\rm H}=2,38$  км/с) [363].

и др. [362, 363]. В этих работах исследовались детонационные волны в стехиометрических смесях пропана с кислородом  $C_{3}H_{8} + 5O_{2} + zN_{2}$  (разбавленных азотом в различных соотношениях) и их воздействие на стенки труб, выполненных из нержавеющей стали и поливинилхлорида (ПВХ), диаметром 33 мм. Скорость Чепмена — Жуге в наиболее разбавленных смесях, равная 1,95 км/с, была больше скорости волн напряжения в ПВХ, составившей 1,75 км/с, тогда как скорость волн напряжения в нержавеющей стали, 5,3 км/с, намного превышает скорость Чепмена — Жуге в смесях С<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+5O<sub>2</sub>. Следовательно, в трубах из ПВХ воздействие на любое сечение возникает сначала из-за прохода детонационной волны по газу. Трудности, связанные с определением подходящего закона вязкоупругой деформации, препятствуют проведению полного теоретического анализа для ПВХ. Однако получен целый ряд важных экспериментальных фактов. В сильно разбавленных пропано-кислородных смесях стенки из ПВХ разрушались в хрупком режиме. В таких случаях может наблюдаться аномальное явление, 3aключающееся в более сильном разрушении трубы при прохождении по ней детонационных волн с меньшими скоростями.

На основании рис. 7.7 можно сопоставить давления, измеренные на стенках трубы из ПВХ (сплошная линия), с давлениями, рассчитанными по деформациям, которые измерены с помощью тензодатчиков (точки). В трубе диаметром 17,4 мм и толщиной стенки 1,25 мм измеренные и расчетные значения спустя около 60 мкс после прохождения фронта оказались в хорошем соответствии. На этом этапе давление спадало до зна-

**Таблица 7.3.** Влияние диаметра трубы и степени разбавления смеси  $C_{5}H_{8}+5O_{2}+zN_{2}$  на отношение давления, рассчитанного по деформации, к давлению Чепмена — Жуге [363]

Диаметр трубы. мм	<i>z</i> =0	z=3	<i>z</i> =6	<i>z</i> =9
16 20 - 25 33	0,50 0,61 0,60 0,71	0,48 0,59 0,55 0,55	0,46 0,56 0,59 0,66	0,43 0,52 0,80

чения, приблизительно вдвое меньшего теоретического давления Чепмена — Жуге (34 бар), отмеченного штрихпунктирной линией. В табл. 7.3 показано, как в зависимости от степени разбавления смеси и от диаметра трубы изменяется отношение давления, полученного по измерениям деформации, к давлению Чепмена — Жуге (это отношение фактически эквивалентно отношению измеренного давления к давлению Чепмена — Жуге). Авторы рассматриваемых работ не обсуждают то, как процессы роста пограничного слоя и окисления стенки в активных продуктах детонации, вносящие определенный вклад в снижение давления в детонационной волне, сочетаются с влиянием тейлоровой волны разрежения. Кроме того, некоторое влияние могут оказывать и характеристики датчика давления, на показаниях которого основано сопоставление результатов. В действительности полное снижение давления, по-видимому, находится в пределах, которые обусловлены комбинацией всех упомянутых эффектов.

пластин и цилиндров из Реакция тонких балок, плоских алюминия и мягкой стали при нормальном отражении от них детонационной волны, распространяющейся в смеси метилацетилена с алленом, исследовалась в работе [364]. Результаты заслуживают особого внимания в связи с возможностью определения нагрузок на основе измерений остаточной деформации конструкции, как, например, в экспериментах Рэндалла и Гинзбурга [360] и в исследованиях действия взрывов. Наблюдалось, что тонкие балки с надежно закрепленными обоими концами в результате отражения волн изгибной деформации друг от друга и от опорных сечений принимали сложную форму. Рис. 7.8 иллюстрирует такое явление на примере волн деформации, движущихся от опорных сечений внутрь балки (рис. 7.8, а и б) и сталкивающихся в центре (рис. 7.8, в). Если на этой стадии не происходит разрушение, то отраженные волны распространяются обратно по направлению и опорным сечениям. как показано на рис. 7.8, е и д. Поскольку в результате дефор-



Рис. 7.8. Типичная реакция тонкой заделанной балки на действие отраженной детонационной волны [364].

мации балка удлиняется и уже не может принять исходное положение, то возникает выпучивание (рис. 7.8, е и ж). Балка приходит в неподвижное состояние (рис. 7.8, з), причем остаточные деформации значительно меньше максимального значения (рис. 7.8, в). Очевидно, что для получения надежных оценок максимального давления на основе простого измерения максимального удлинения необходимо тщательно выбирать деформированный образец. В связи с этим повреждение, вызванное в цилиндрических оболочках в результате отражения внешнего детонационного фронта, очень трудно идентифицировать, так как оно имеет тенденцию концентрироваться приблизительно на 1/4 окружности. Плоские квадратные пластины, заделанные по краям, имеют тенденцию деформироваться в более идеальном режиме. На начальных стадиях нагружения волна деформации, движущаяся внутрь пластины, остав, тяет недеформированный участок пластины относительно плоским. В момент, когда волна деформации пройдет приблизительно половину пути, центральная часть пластины начинает выпучиваться, стремясь приобрести сферическую форму. В то время как центральная часть продолжает раздуваться, на периферии пластины появляются признаки разрушения: вблизи заделанных граней пластины растут продольные трещины, а в углах трещины распространяются по диагонали.
## 7.5. Заключительные замечания

Несмотря на то что для принятия безопасных проектных решений при разработке взрывоопасного технологического оборудования важно полное понимание механизмов разрушения и типов повреждения под действием детонационной волны, предшествующее изложение показывает, что в ближайшем будущем мы к этому вряд ли придем. В частности, неудивительно, что при расследовании причин аварий оценки эффективных давлений по измерениям остаточной деформации изменяются в широких пределах. Автор по своему опыту знает, что в таких случаях нередко возникает разброс на порядок величины. В связи с этим трудно дать убедительные рекомендации общего характера как для специалистов, изучающих действие взрыва, так и для проектировщиков, которым по роду своей деятельности необходимо заложить основы безопасной эксплуатации оборудования, внутри которого может возникнуть детонация. Следует подчеркнуть, что почти вся имеющаяся информация получена для смесей горючего с окислителем с составом, близким к стехиометрическому. Следовательно, эффекты, связанные с широкими изменениями локальных давлений вследствие HCоднородной структуры фронтов в смесях околопредельного состава, были сведены к минимуму. Более того, в лабораторных экспериментах мало внимания уделялось эффектам взаимодействия детонационных фронтов с препятствиями внутри труб. Возрастание местных максимальных давлений при маховском и регулярном отражениях фронта на препятствиях или в изгибах и разветвлениях может иметь доминирующее значение при оценке риска, которому подвергается оборудование. Этот эффект может быть усилен при взрывном восстановлении падающего фронта после его частичного затухания.

Учитывая высказанные замечания, отметим, что имеющиеся экспериментальные факты все же свидетельствуют о том, что динамические нагрузки, вызванные детонационными волнами, не приводят к большим повреждениям оборудования, чем те, которые можно было бы ожидать, исходя из его статического предела прочности. Этот явный парадокс можно объяснить, например, повышенным механическим упрочнением металлов при высоких скоростях деформации. Однако для подобных объяснений нет достаточных оснований, чтобы поручиться за общую применимость условия тождественности эффектов от статической нагрузки и эффектов от нагрузки детонационного типа к ограничивающим поверхностям сложной геометрии, встречающимся на химических предприятиях.

Всегда предполагалось, что при использовании конструкций из пластичных материалов можно ожидать некоторого улучше-

ния характеристик оборудования, внутри которого могут возникать взрывы. Однако следует отметить, что единственный имеющийся экспериментальный факт, полученный при сравнительном исследовании поведения пластичных и хрупких материалов, показывает, что пластичность слабо влияет на динамическое давление разрыва образца. Попытки делать далеко идущие обобщения на основе весьма ограниченного количества данных таят в себе большую опасность. Предотвращение или значительное уменьшение образования осколков при разрушении конструкций из более пластичных материалов в действительности приводит к существенному снижению опасности для персонала. Очевидно, что в качестве паллиатива необходимо попытаться создать приспособления для удержания или захвата потенциальных осколков.

## 8 Предотвращение и ослабление детонации

## 8.1. Вводные замечания

Существует целый ряд факторов, которые затрудняют проведение сбалансированного с инженерной и научной точек зрения обзора имеющихся методов управления детонационными волнами. Для возникновения детонационной волны необходимо по крайней мере одновременное существование горючей смеси источника поджигания для смеси горючего с окислителем или отклонение давления от номинального значения при критическом режиме и наличии источника поджигания для экзотермически саморазлагающегося горючего. Однако обсуждение вопросов, связанных с тем, как избежать появления таких условий в оборудовании, выходит за рамки настоящей монографии. Несмотря на это, все же следует обратить внимание на существование дополнительных потенциальных источников поджигания в двухфазных системах в связи с возможностью приобретения электрического заряда частицами или каплями на определенном этапе технологического процесса (например, при размельчении) и возникновения интенсивного локального электрического разряда на заземленную часть оборудования.

Ингибирование и тушение пламен, распространяющихся с нормальной скоростью горения, интенсивно изучаются; выясняются механизмы действия соответствующих классов ингибиторов. Так, галогенсодержащие соединения, продукты их пиролиза, двуокись серы и т. д. действуют посредством катализа рекомбинации или гибели таких частиц, как атомы водорода или кислорода и гидроксильные радикалы, которые участвуют в реакциях разветвления цепи, существенных для пламени. Например, такие реакции как

 $H \cdot + Cl \cdot + M \longrightarrow HCl + M$ 

(8.1)

конкурируют с реакциями разветвления цепи типа

 $H \cdot + O_2 \longrightarrow HO \cdot + O \cdot$ 

(8.2)

и приводят к уменьшению равновесных концентраций атомов и радикалов, типичных для нормального пламени. Менее изу-

чены механизмы ингибирования горения с помощью частич натриевых и калиевых солей органических кислот, что затрудняет прогнозирование относительной эффективности таких ингибиторов. Может оказаться, что их действие связано с комбинацией процесса отвода энергии во время нагрева частиц и их эндотермического разложения с процессами химического ингибирования горения продуктами разложения углекислого газа и атомами щелочных металлов. Литература по этим вопросам настолько обширна, что мы не имеем возможности дать здесь полный обзор и предлагаем читателю лишь краткое изложение некоторых исследований. Детальное описание содержится в классических монографиях по горению [8, 365]. Некоторая полезная информация по галогенсодержащим примесям приведена в [366], а в работе [367] сравниваются относительные эффективности целого ряда металлов, выделяющихся при пиролизе солей органических кислот. Кроме того, пламена, распространяющиеся с низкими скоростями, можно легко потушить обычными пламегасителями (разд. 8.2).

Изложение методов управления детонационными волнами логично начинать с описания способов гашения исходного пламени. Затем следует раздел о методах предупреждения начальных стадий ускорения пламени с помощью устройств сброса давления. Это та область, в которой ведутся интенсивные исследования и которая нашла отражение в обширной литературе, включающей работы по гашению пламен в пылевых облаках с помощью выпускных отверстий и по предупреждению газовых взрывов [368—370]. Мы привели здесь краткий обзор основных тем, имеющих практическую важность, и коротко упомянули вопросы, которые изучены недостаточно. Последующие разделы посвящены методам подавления комплекса ударная волна — фронт горения, генерируемого ускоряющимся пламенем, а также методам гашения детонационных волн, распространяющихся с постоянными скоростями Чепмена — Жуге. Часто оказывается, что одни и те же гасящие добавки эффективны на любых стадиях процесса инициирования детонации. Однако ввиду уменьшения времени, которое отводится на проведение процесса подавления, по мере того как пламя ускоряется до скоростей Чепмена — Жуге, существенно повышаются требования к превентивным мерам. В конце главы обсуждается метод, который можно использовать для ослабления действия взрыва газового облака в неограниченном пространстве. При таком порядке изложения материала нецелесообразно рассматривать принципы функционирования различных устройств, устанавливаемых на действующем оборудовании и предназначенных для управления теми или иными стадиями развития детонации. Смысл обсуждаемых превентивных мер состоит в том, чтобы избежать одновременного возникновения в системе горючей смеси и источника поджигания. Чтобы найти наиболее приемлемую систему защиты для данного промышленного аппарата, необходимо проводить своего рода анализ риска. Например, неисправность агрегата, предназначенного для газификации угольной пыли в кислороде, может привести к формированию детонационноспособной газовзвеси и появлению источника поджигания в трубопроводах в условиях высокоскоростных потоков. В данном случае, по-видимому, необходимы гарантия того, что превентивные средства способны подавить детонацию Чепмена — Жуге.

На первый взгляд может показаться, что способность подавления стационарной детонации Чепмена — Жуге в стехиометрических смесях горючего и окислителя — наиболее серьезное требование к средствам защиты. Большинство систем подавления детонации, безусловно, испытывались на таких смесях. Однако здесь следует сделать несколько предостерегающих замечаний. Вследствие высокой скорости звука в водороде скорость детонации Чепмена — Жуге постоянно возрастает по мере обогащения горючим смеси водорода с окислителем; поэтому допустимое время подавления детонации неуклонно уменьшается с увеличением содержания горючего в смеси. К тому же на практике при аварийных обстоятельствах наиболее вероятно образование смеси, по составу близкой к нижнему пределу распространения детонации. В связи с этим необходимо тщательно изучать эффекты распределения локальных областей высокого давления и высоких скоростей энерговыделения в смесях околопредельного состава. Например, длина устройства, гасящего детонацию, должна быть во много раз больше характерной длины в поперечной структуре детонационной волны (скажем, на два порядка больше, чем среднее расстояние между поперечными фронтами для смеси заданного состава, давления и температуры).

Несмотря на то что изучены еще не все особенности детонационных волн в смесях, обедненных горючим, все же следует подчеркнуть, что неисправности, в результате которых формируются скорее обедненные, чем обогащенные горючим смеси, приводят к авариям, которые имеют, как правило, менее разрушительные последствия. Очевидно, что в случае с обогащенными горючим смесями опасность детонации сохраняется в течение всего периода разбавления — от состава, обогащенного горючим, до состава, обедненного горючим. На этом этапе существует дополнительная опасность, связанная с возможностью детонации в смеси, по составу близкой к стехиометрической, вследствие чего образуется ударная волна высокой интенсивности.

## 8.2. Ингибирование пламен с нормальной скоростью горения

В общем случае различные химические процессы, в которых участвует горючее, препятствуют долговременному присутствию в нем ингибитора. В связи с этим на практике ингибитор, как правило, впрыскивается по сигналу от различного рода детекторов пламени. На трубопроводах большой протяженности целесообразно устанавливать целый ряд таких детекторов и по возможности предусмотреть более чем одно место для установки устройств инжектирования ингибитора. Имея в распоряжении ряд детекторов, можно обработать сигналы на ЭВМ, установить направление, в котором распространяется пламя, и, следовательно, привести в действие соответствующий инжектор. Типичная схема расположения устройств приведена на рис. 8.1. Для оптимального размещения детекторов пламени необходимо уметь прогнозировать местоположение участков, где наиболее вероятно поджигание. Как правило, направление распространения пламени совпадает с исходным направлением потока в трубопроводе, однако при низких скоростях течения пламя может проскакивать в обратном направлении.

На начальных стадиях развития взрыва скорость пламени как в ограниченном, так и в неограниченном пространстве достаточно мала. Скорости горения смесей углеводородов с воздухом, как правило, меньше или равны 1 м/с, а для смесей водорода с воздухом они приблизительно на порядок величины выше. Замена воздуха кислородом приводит к возрастанию скорости горения приблизительно в 10 раз. Предполагая, что типичное значение степени расширения ε≤10, найдем, что скорость пламени, которую можно ожидать при отказе оборудования, в общем случае составит не более 10 м/с. Таким образом, обычно для срабатывания систем защиты имеется достаточно времени, чтобы осуществить процессы впрыска и гашения пламени, даже при использовании относительно неэффективных средств ингибирования, таких, как орошение водяными струями. Если предположить, что инжектор находится на расстоянии 5 м от детектора пламени, то для создания водяной завесы до прихода пламени имеется 0,5 с. Поскольку проектирование инжектора, который создавал бы распыленную струю длиной по крайней мере 5 м, не вызывает особых сложностей, то времени 0,5 с достаточно для осуществления гашения пламени. Для смесей с большей нормальной скоростью горения (таких, как водородно-воздушная смесь или смеси углеводородов с кислородом) целесообразно использовать более эффективный ингибитор, например какой-нибудь галоидозамещенный углеводород.

Для гашения пламен, распространяющихся с низкими ско-



Рис. 8.1. Типичная схема размещения устройств для подавления пламени, распространяющегося в трубопроводе в обоих направлениях, путем впрыска ингибитора.

ростями, можно использовать целый ряд материалов, начиная порошков или распыленных водяных с химически инертных струй, ингибирующее действие которых связано с физическим механизмом отвода энергии, и кончая высокоэффективными катализаторами реакций рекомбинации радикалов. К последним относятся различные порошкообразные соли органических кислот, карбонаты и бикарбонаты, которые могут успешно способствовать отводу энергии из пламени и образованию двуокиси углерода — достаточно эффективного гасящего вещества. Наиболее широко используемым на практике порошковым ингибитором является моноаммонийфосфат. Другие добавки, такие, как  $CrO_2Cl_2$ , Pb ( $C_2H_5$ )<sub>4</sub> и Fe (CO)<sub>5</sub>, даже более эффективны, чем галоидозамещенные углеводороды, и действуют, повидимому, через образование в пламени оксидов металлов, которые в дальнейшем катализируют реакции рекомбинации [371]. Галоидозамещенные углеводороды используются в основном в промышленно производимых защитных устройствах. Будучи жидкостями, они легко разбрызгиваются в виде высоконапорных струй. Однако эти вещества обладают существенными недостатками, связанными с тем, что продукты их разложения токсичны и коррозионно-активны. Аналогичные достоинства и недостатки свойственны и другим перечисленным добавкам. Если принять во внимание, что стоимость ОДНОГО аварийного включения системы инжекции может достигать 1000 фунтов стерлингов для протяженных трубопроводов большого диаметра и крупных промышленных реакторов, то может случиться так, что окончательный выбор того или иного ингибитора будет основан на экономических соображениях. В связи с этим отметим, что один промышленный инжектор может впрыскивать от 1 до 10 кг ингибитора, что при однородном распылении значительно превышает количество, необходимое для достижения пределов воспламеняемости. С точки зрения

экономии использование водяных струй заслуживает серьезного внимания.

До сих пор проблема гашения пламен рассматривалась применительно к горючим смесям, транспортируемым по трубопроводам. Однако превентивные средства могут быть использованы и в реакционных сосудах цилиндрической и сферической форм. Наибольший размер таких сосудов много меньше длины типичного трубопровода, поэтому запас времени для впрыска ингибитора и гашения пламени уменьшается. Как правило, предпринимаются меры для предотвращения центрального поджигания (потенциально наиболее опасной ситуации), поэтому необходим лишь один детектор пламени. Что касается инжекторов, то в больших сосудах может оказаться целесообразной установка более чем одного устройства впрыска гасящего аэрозоля. Инжекторы должны обеспечить однородное распределение гасящего вещества по объему сосуда и предотвратить появление несимметрично распространяющихся пламен вследствие конвективных эффектов.

Для защиты трубопроводов использовать можно также обычные огнепреградители. Они могут быть выполнены в виде металлических сеток, металлокерамических дисков, поряда ристых металлических набивок или составных конструкций из ровных и гофрированных металлических полос, закрученных в спираль. Выбор формы устройства зависит от допустимой величины падения давления в смеси при прохождении через огнепреградитель. При одинаковой эффективности отвода энергии из пламени и продуктов сгорания на единицу длины огнепреградителя закрученная в спираль гофрированная металлическая полоска приведет, вообще говоря, к наименьшему падедавления. Обычно достаточной оказывается нию длина огнепреградителя порядка 1 м, а потери от возникающего падения давления могут быть вполне скомпенсированы понижением требований на техническое обслуживание устройства по сравнению с системами впрыска гасящих добавок. Следует отметить, что расположение огнепреградителей может иметь решающее значение, так как на поздних стадиях взрыва они могут стать генераторами турбулентности и, следовательно, способствовать ускорению пламени. Наконец, вследствие того что огнепреградители сильно загромождают сечение канала, они обычно не используются для гашения пламен в двухфазных смесях.

## 8.3. Сброс давления на начальных стадиях взрыва

Альтернативный подход к подавлению пламени на начальной стадии его развития заключается в предотвращении его уско-



Рис. 8.2. Возрастание давления внутри реактора, вызванное турбулентным истечением газа через выпускное отверстие [375].

рения с переходом во взрыв посредством сброса давления тем или иным способом. Такое решение, как правило, требует меньших затрат, чем меры, направленные на подавление пламени. Проведены обширные исследования различных устройств сброса давления и их оптимального размещения для смесей с широким диапазоном скоростей ламинарного горения. Этой методике посвящено много работ, в которых рассматриваются особенности использования вышибных мембран, а также навесных, вышибных и предохранительных дренажных дверей. Практические аспекты применения принципа сброса давления для предотвращения взрывов как газовых, так и пылевых систем широко изучаются (см. обзоры [372, 373]). В монографии Барткнехта [370] даются подробные рекомендации по методике сброса давления при взрывах пылевых облаков. Однако большая часть информации, на которой основаны эти рекомендации, получена из экспериментальных и теоретических работ по сбросу давления в компактных сосудах (отношение длины к диаметру не больше 3), в которых на протяжении всего процесса картина течения симметрична [374]. Как правило, для защиты сосуда в нем проделывают одно выпускное отверстие, поэтому сразу после его открытия течение становится несимметричным. Вследствие этого поток газов, прорвавшихся из достаточно больших сосудов, может привести к генерации турбулентности, локализованному ускорению пламени и образованию вторичного пика давления. На рис. 8.2 показана типичзапись давления при срабатывании предохранительного ная устройства после начала развития взрыва в большом сосуде с турбулентным потоком газа, прорвавшегося через одиночное выпускное отверстие [375]. Второй пик почти в четыре раза препик давления, возникающий сразу после открытия вышает выпускного отверстия, и указывает на опасность проектных решений, основанных на давлении срабатывания предохранитель-

К	Рекомендуемый интер- вал, <i>d</i>	Р <sub>тах</sub> , кН/м <sup>2</sup>
1	60	16,54
2	30	13,0 <b>9</b>
4	20	11,03
8	15	10,34

**Таблица 8.1.** Рекомендуемое расстояние между выпускными отверстиями на трубопроводах в случае L/d>30 и смесей, для которых  $S_u < 3$  м/с [378]

ного устройства. Последующие колебания давления можно объяснить отражением волн разрежения и волн сжатия внутри сосуда, приводящим к появлению больших градиентов давления [376]. Имеется информация относительно факторов, влияющих на процесс сброса давления в таких условиях; отмечается потенциальная опасность, связанная с совпадением частоты резких периодических обращений градиента давления и собственной акустической частоты сосуда [377].

Весьма полезное изложение мер предосторожности, используемых для сброса давления в длинных трубопроводах при наличии поворотов, разветвлений или изменений сечения, лано в руководстве [378]. К числу важных рекомендаций, приведенных в нем, относится предписание устанавливать устройства сброса давления как перед участком изменения формы илн направления трубы, так и после него. Для смесей со скоростями ламинарного горения не более 3 м/с в прямых каналах с отношением длины к диаметру L/d>30 рекомендуется **уста**навливать выпускные отверстия через промежутки, протяженность которых зависит от отношения площади отверстия к площади поперечного сечения трубы К. В табл. 8.1 показана зависимость между величиной К, рекомендуемым расстоянием между выпускными отверстиями и максимальным давлением. Важно рассмотреть, как следует расположить выпускные отверстия, чтобы истечение из них горячих газов не приводило к травмам обслуживающего персонала и в то же время не снижало заметно эффективность сброса давления. Правильное с точки зрения безопасности расположение большого числа отверстий на длинном трубопроводе малого диаметра может тем не менее привести к серьезным проблемам. Следует отметить, что установка в целях безопасности дополнительных трубопроводов, предназначенных для отвода продуктов сгорания, может снизить эффективность сброса давления. В работе [379] сообщается, что при сбросе давления через выпускное от-ОДНО верстие на каждом последовательном промежутке трубы длиной в пять диаметров, начиная от места расположения выпускного устройства, максимальное давление возрастает вдвое.

Первые технические решения, рекомендуемые для сброса давления на ранних стадиях развития взрыва, были основаны на экспериментах с газообразными смесями [380]. Однако автор работы [381] предположил, что они в такой же степени применимы и для предотвращения взрывов пылевых облаков при условии равенства соответствующих скоростей горения. Дополнительная информация о сбросе давления при взрывах пылевых облаков содержится в монографиях, посвященных этому вопросу (см., например, [368—370]), а также в монографиях по газовым взрывам (см. [382]).

Вообще говоря, описанные выше методы предотвращения взрыва посредством сброса давления, по-видимому, предпочтительнее использовать в системах с низкими рабочими давлениями (порядка 1 бар). При проектировании эффективных схем сброса давления в системах с повышенными рабочими давлениями возникают серьезные проблемы, например связанные с поддержанием нормальных эксплуатационных отклонений от номинального рабочего давления. С возрастанием толщины стенок сосуда возникают трудности в проектировании выпускного устройства с достаточно коротким временем раскрытия отверстия. Следовательно, в таких случаях необходимо предусмотреть другие меры по обеспечению безопасности производства.

## 8.4. Гашение комплексов ударная волна — фронт горения

Большинство превентивных средств, пригодных для гашения пламен с низкой скоростью распространения, можно усовершенствовать так, что они останутся эффективными и на стадии, когда пламя ускорилось до околозвуковой скорости и сформировалась ударная волна. Однако, поскольку отношение скорости звука к скорости пламени на начальной стадии процесса не превышает 30, это означает, что с ростом скорости пламени сильно уменьшается время, остающееся для осуществления эффективного управления дефлаграцией и ее подавления. Приведем в качестве примера использование в химической промышленности Германии в начале 1940-х годов различных керамических набивок в трубопроводах, по которым транспортировался чистый ацетилен при высоких давлениях. Трубопроводы были спроектированы таким образом, чтобы сохранить эксплуатационные характеристики при наибольших давлениях, которые могут возникать в результате горения ацетилена (около 10 бар), и набивки оказались весьма эффективным средством предотвращения перехода горения в детонацию.

Можно привести пример, когда для подавления пламени, распространяющегося позади ударной волны, используется сама ударная волна. В шахтных галереях спутный поток газа за ударной волной может опрокинуть легко перемещаемые желоба, заполненные известковой пылью или водой, что приведет к диспергированию инертного вещества в свежей смеси перед фронтом пламени [383]. Однако, несмотря на то что такие устройства высокоэффективны для гашения пламен, они не уменьшают давления за ударной волной. Последующее затухание ударного фронта может происходить только за счет очень медленных процессов, связанных с вязким трением на стенках<sup>1)</sup>. В трубопроводах, подверженных определенному риску разрушения вследствие возможного воспламенения горючей газовой смеси, описанный способ не нашел применения. По-видимому, это связано с трудностями контроля за состоянием таких устройств в обычном трубопроводе. Кроме того, вполне вероятно, что неудачно расположенные преграды являются дополнительными источниками турбулентности, способствующими дальнейшему ускорению пламени. В силу последней особенности следует воздерживаться от применения обычных огнепреградителей на тех участках трубопровода, где возможно формирование детонационной волны.

Для понижения давления за первичной ударной волной необходимо применять специальные меры. Наиболее эффективный способ заключается во введении участка трубы с большим и резким изменением площади поперечного сечения. Напомним, однако, что взаимодействие ударной волны и волны разрежения, образующихся на наклонной стенке переходного участка, — относительно медленный процесс, а для того чтобы на оси симметрии ударная волна превратилась в акустическую, необходимо расстояние 5-10 диаметров входного сечения [294, 295]. Возможное решение проблемы — установка ряда поперечных щелей по длине трубопровода, подверженного риску возникновения детонационной волны. Поскольку затухание детонационного фронта — относительно медленный процесс, трудно определить оптимальное расположение и ширину таких щелей [384].

Пламена, сопровождающие первичную ударную волну в газовых смесях, а также в пылевых и аэрозольных облаках можно погасить с помощью целого ряда добавок. Так, проведены обширные исследования гашения пламен в сосудах и трубопроводах, длина и диаметр которых достигают величин, ти-

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> При распространении ударных волн в шахтных галереях возможны и вихревые потери импульса, значительно превосходящие потери вследствие вязкого трения. — Прим. перев.

Таблица 8.2. Количества добавок, необходимые для гашения взрыва в смеси угольной пыли с воздухом на начальных [385] и поздних [181] стадиях его развития

Стадни развития взрыва	Концентрация угля по отношению к ее значению в стехио-	Содержание, масс. %		
	метрической смеси угольной пыли с воздухом	БХДФМ	CCI4	
Начальные	0,75	21 18		
Поздние	1,25 1,30 3,20	14 59 15	57 17—23	

пичных для промышленных аппаратов [370]. В цитируемой работе содержится детальное описание проектных особенностей и эксплуатационных характеристик промышленных пламеподавляющих систем. Несколько удивителен тот факт, что в работе [370] мало внимания уделено воздействию добавок на первичный ударный фронт, поэтому рассмотрим этот вопрос подробнее.

Очевидно, что на поздних стадиях развития взрыва требуется большее количество гасящей добавки. В табл. 8.2 приведены количества бромхлордифторметана (БХДФМ), необходимые для подавления взрыва угольной пыли в воздухе во взрывной галерее диаметром 1,2 м и длиной 68 м на поздних стадиях его развития [181], и количества БХДФМ, требуемые для подавления подобного взрыва в трубе диаметром 0,15 м и длиной 3,6 м на ранних стадиях развития [385]. Помимо того что размеры взрывной галереи почти на порядок превышали соответствующие размеры трубы, в качестве источника поджигания в ней использовался стендовый ракетный двигатель, приводящий к значительному ускорению пламени с последующим повышением давления (запись давления в отсутствие БХДФМ показана на рис. 8.3). После инжекции БХДФМ приблизительно через 0,2 с процесс возрастания давления эффективно ослабляется. Данные, приведенные в табл. 8.2, свидетельствуют также о том, что четыреххлористый углерод и БХДФМ одинаково эффективны для ослабления процесса повышения давления, но на поздних стадиях развития взрыва количество ингибитора. требуемое для гашения, возрастает почти в четыре раза. Пля газового взрыва такого же хорошего примера найти не удалось, однако величины номинальных концентраций, создаваемых промышленными системами подавления газового пламени, позволяют считать, что газовые смеси ведут себя аналогично.





Рис. 8.3. Подавление взрыва смеси угольной пыли с воздухом добавкой БХДФМ [181]. Сплошная линия — угольная пыль только вблизи закрытого конца, БХДФМ отсутствует; штриховая линия — угольная пыль вблизи закрытого конца и на расстоянии 16,8 м от него, БХДФМ отсутствует; точечная линия — угольная пыль вблизи закрытого конца и на расстоянии 16,8 м от него, впрыск БХДФМ на расстоянии 8,5 м от закрытого конца.

Вообще говоря, не принято предусматривать средства контроля специально для той стадии развития взрыва, когда в системе формируется комплекс ударная волна — фронт пламени, за исключением, пожалуй, взрывов смеси угольной пыли с воздухом в шахтных галереях. Как правило, проекты систем инжекции ингибитора рассчитаны на гашение взрыва на ранних стадиях развития. Следовательно, важно знать средства, которые можно использовать для управления детонационными волнами.

## 8.5. Подавление детонации

Наличие плоскости Чепмена — Жуге на некотором, точно не определенном расстоянии за ударной волной приводит к тому, что средствами управления детонационными волнами, распространяющимися с постоянными скоростями Чепмена — Жуге. могут служить лишь такие, которые непосредственно влияют на сам ударный фронт. Это связано с тем, что волна разрежения, формируемая за плоскостью ЧЖ, не может повлиять на ударный фронт. Следовательно, превентивные средства должны быть основаны на резком расширении сечения канала. В работе [384] выдвинута идея использования в качестве превентивного средства каскада поперечных щелей, которые могут приводить к удовлетворительным результатам на ранних стадиях развития детонации, однако ширина щелей, определенная из условия встречи волн разрежения на оси симметрии, оказывается такой, что получаемая конфигурация может рассматриваться как резкое расширение сечения. Описание вопросов,

детонации в стехнометрических смесях природного газа с воздухом [47]					
Входной днаметр, см	) Ізмеренная скорость дето- нации, км/с	Выходной диа- метр, см	Длина огне- преградителя, см	Расстояние меж- ду участком рас- ширения сече- ния и огнепре- градителем, см	
2,5	1,65	8,9	3,2	2,5-7,0	
3,8	_	17,8	3,8	5,1-20,3	
5,1	1,89	17,8	3,8	7,6—22,9	
7,6	_	35,6	4,4	15,2-38,1	
10,2	1,98	35,6	4,4	22,9—61,0	

Таблица 8.3. Экспериментальные данные по степени расширения сечения, длине огнепреградителя и его размещению, необходимых для подавления детонации в стехнометрических смесях природного газа с воздухом [47]

связанных с происхождением критического диаметра при выходе детонационной волны из узкого канала в широкий, а также с его соотношением со средним расстоянием между поперечными фронтами на ударной волне, приведено в гл. 6. Данные гл. 6 можно непосредственно взять за основу методики гашения, проектируя трубопроводы таким образом, чтобы они имели диаметр, меньший критического, и участки резкого расширения сечения в соответствующих местах. Однако для **ЭТОГО** необходимо знать либо величину критического диаметра, либо средний поперечный размер детонационной ячейки для смесей, образование которых наиболее вероятно на рассматриваемом участке технологической линии. Кроме того, на практике использование такого способа гашения может привести к дополнительным проблемам, связанным с падением давления и нестационарным характером течения на участке расширения сечения при нормальном режиме работы линии [386].

Несмотря на это, идея об использовании резкого расширения сечения в комбинации с обычными огнепреградителями нашла применение при решении вопросов управления детонационными волнами. При проектировании, как правило, выбирают произвольное отношение выходного сечения к входному. В экспериментах [47] показано, что детонационные волны в стехиометрической смеси природного газа с воздухом можно успешно подавить, применяя сочетание расширения сечения и огнепреградителя из закрученной в спираль гофрированной металлической полоски, расположенного за участком расширения трубы. Результаты, приведенные в табл. 8.3, показывают, что для трубопроводов диаметром до 10 см детонационная волна подавляется при отношении диаметров выходного и входного сечений участка резкого расширения канала, составляющем приблизительно 4. В табл. 8.3 включены также экспери-



Рис. 8.4. Водяной огнепреградитель [48].

ментальные данные по требуемой длине огнепреградителя, его оптимальному размещению с целью предотвращения восстановления детонации и изменению скорости волны в зависимости от диаметра трубы. К сожалению, нет никакой информации о среднем поперечном размере ячейки в детонационной волне, распространяющейся по смеси природного газа с воздухом при атмосферном давлении, ввиду чего неизвестно его соотношение с диаметрами используемых труб. Очевидно, однако, что по мере возрастания скорости детонации при переходе к трубам большего диаметра требования к огнепреградителям повышаются, что следует из увеличения их длины.

Комбинация огнепреградителей различной конструкции с расширением сечения приводит к успешному подавлению детонации. Например, в работе [48] показано, что диски, выполненные из пенометаллического хромоникелевого сплава. и алюминиевые кольца гасят детонационные волны, распространяющиеся со скоростями около 1,8 км/с в воздушных смесях паров нефти в трубе из нержавеющей стали диаметром 15,3 см. Огнепреградители использовались в сочетании с расширением сечения трубы в четыре раза. Проведенные исследования показали также эффективность обычного устройства гашения использованием воды, схематически изображенного С на рис. 8.4. Для такого устройства отношение диаметра выходного сечения патрубка к диаметру входного сечения составляло около 3. В табл. 8.4 дана краткая характеристика экспериментов с успешным срабатыванием огнепреградителей, что в не-

Таблица 8.4	. Устро	ойства гашен	ния промыц	иленного	изготовле	ения,	
используемь	ые для	подавления	детонации	в газовн	ых смесях	нефтяных	паров
с воздухом	[48]						

Устройство подавления детонации	Количество успешных испытаний	Падение дав- ления, кН/м <sup>3</sup>	
Закрученная в спираль гофрированная алюминие- вая лента фирмы Shand and Jurs	9	0,15	
Пенометаллическая матрица фирмы Whessoe Водяной огнепреградитель Связка из вертикально установленных алюминие-	3 5 5	0,24 1,66 0,05	
вых колец Обратный гидравлический клапан фирмы Linde	6	2,03	

котором смысле может служить показателем их эффективности. В последнем столбце приведены величины падения давления, обусловленного как установкой огнепреградителя, так и расширением сечения в условиях стационарного потока. Дальнейшие эксперименты с детонационными волнами в смесях бутана с воздухом в трубе диаметром 7,6 см подтвердили эффективность способа гашения, заключающегося в сочетании резкого расширения сечения трубы при увеличении диаметра вдвое с установкой связки алюминиевых колец [387]. К сожалению, нет прямой информации о среднем поперечном размере ячейки многофронтовой детонации как в воздушных смесях нефтяных паров, так и в бутано-воздушных смесях. На основе сведений о других углеводородах ряда алканов можно предположить, что этот размер составляет около 1 см, и похоже, что по крайней мере в данном случае трубопровод имел диаметр меньше критического.

Для управления детонационной волной расширение сечения трубопровода можно сочетать также с созданием водяных завес. Показано [358], что при использовании сочетания расширения сечения и водяных завес детонационные волны в смесях метана с воздухом, распространяющиеся co скоростями до 1,8 км/с в трубах диаметром 0,6 м, всегда гасятся. Однако отсутствует информация о размерах гасящего участка. Обнаружено также, что с помощью тщательно спроектированных систем впрыска воды можно подавить детонацию без увеличения площади сечения трубопровода. В табл. 8.5 приведены количества воды, необходимые для подавления детонации. Нет никаких сведений о распределении водяных капель по размерам, продолжительности впрыска, рассредоточении и протяженности струй; очевидно, что нужны дальнейшие экспериментальные исследования этих вопросов, а также поиск оптимальных условий гашения. Вполне вероятно, что минимальное требуемое

Система впрыска	Количество успешных испытаний	Маеса во- ды/масса го- рючего
Две группы струй на окружности на расстоянич 0,3 м Две группы струй на окружности, разделенных расстоянием 1,5 м	4 2 2 2 2	16,7 22,0 7,0 5,8

Таблица 8.5. Подавление газовой детонации водяными завесами [358]

количество воды может оказаться меньшим, чем в обсуждаемых экспериментах.

Достоин сожаления тот факт, что одно из наиболее фундаментальных исследований подавления детонационных волн [388], в котором большое внимание уделено соотношению между размерами гасящего устройства и средним поперечным размером детонационной ячейки, привело к отрицательным результатам. Было обнаружено, что детонацию, распространяющуюся со скоростью 2,3 км/с в стехиометрических смесях пропана с кислородом, невозможно погасить с помощью системы в форме сот из стальных полосок, расположенных друг от друга на расстоянии 6 мм (что соответствует примерно двум или трем размерам ячеек) в трубе с постоянным поперечным сечением. Можно предположить, что уменьшение расстояния между полосками до значения, близкого к размеру ячейки, или включение участка с расширением сечения привело бы к успешному подавлению волны. Однако в работе [388] делается вывод. что гашение наступит только тогда, когда скорость ударного фронта и, следовательно, температура за ним уменьшатся настолько, чтобы воспламенения не было. По-видимому, ЭТО слишком упрошенный подход к описанию сложной локальной картины замедления волны при ее распространении через различные участки преграды в форме сот.

Напомним, что выше мы рассматривали вопросы, связанные с сужением пределов детонации стехиометрических водороднокислородных смесей в замкнутых объемах с помощью целого ряда газообразных добавок. В дополнение к этому обнаружено, что применение различных порошков может приводить к гашению детонационных волн, распространяющихся в смесях  $CH_4+2O_2+N_2$  в замкнутых объемах [45]. В табл. 8.6 перечислены, используемые в опытах [45] порошки, их удельная площадь поверхности (диаметр частиц 10—20 мкм) и найденные экспериментально масса и площадь поверхности, необходимые для успешного подавления детонации. Вследствие явного влияния свойств частиц на однородность распределения в облаке Таблица 8.6. Масса и площадь поверхности ингибитора, необходимые для подавления сформировавшейся детонационной волны в смесях CH<sub>4</sub>+2O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> [45]

Ингибитор	Удельная площадь по- верхности, м <sup>2</sup> /мг	Масса, не- обходимая для подавле- ния, г	Площадь по- верхности, необходимая для подавле- ния, м <sup>2</sup>
Двуокись кремния Хлористый калий Бикарбонат калия Оксалат калия Калиевая кислая соль винной кис- лоты Натриевая кислая соль винной кис- лоты	395 279 415 522 765 740	0,825 2,15 0,835 0,920 0,46 0,93	0,326 0,60 0,347 0,48 0,352 0,69

следует соблюдать осторожность при попытках установить механизмы подавления на основе относительных эффективностей различных порошков. Различие в эффективности калиевых и натриевых кислых солей винной кислоты указывает на некоторое химическое влияние. Однако химически более инертные частицы двуокиси кремния дают более сильный эффект, что находится в явном противоречии с относительной эффективностью при гашении нормальных пламен. Можно предположить, что определяющим параметром является площадь поверхности добавки. На рис. 8.5а и 8.5б даны значения массы калиевой кислой соли винной кислоты, требуемой для подавления детонации в смесях с высокими и низкими скоростями Чепмена — Жуге, а также приведены зависимости скорости детонации и количества добавки от состава смеси. Сама по себе скорость Чепмена — Жуге оказывает неожиданно слабое влияние на массу добавки, но для смесей, состав которых приближается к стехиометрическому, требуются большие количества добавки. Действительно, концентрации добавок в опытах [45] велики. Так, характерная минимальная концентрация, рассчитанная в предположении однородного распределения частиц по трубе, составляет около 5 кг/м<sup>3</sup>.

## 8.6. Ослабление действия детонационных волн

Как правило, стенки прямолинейных участков трубопровода малого диаметра оказываются достаточно толстыми для того, чтобы выдержать действие детонации без серьезных повреждений. Признаки разрушения появляются лишь на тех участках, где имеются изгибы и ответвления и вследствие частично-



Рис. 8.5, а, б. Подавление детонации в замкнутом объеме с помощью порошков [45].

#### Предотвращение и ослабление детонации

го отражения падающей волны развиваются более высокие давления. Особенно уязвима торцевая стенка трубопровода, которая может быть подвергнута действию детонационной волны и ее нормальному отражению по всей торцевой поверхности. В работе [370] рассмотрена возможность установки на торцевой стенке разрывных заглушек, разрушаемых взрывом непосредственно перед приходом падающего фронта, или быстродействующих пироклапанов. Система должна быть спроектирована таким образом, чтобы детектор пламени реагировал на взрыв до того, как произойдет переход горения в детонацию, а торцевой клапан срабатывал непосредственно перед приходом полностью сформированной детонационной волны. Если же торцевой клапан откроется слишком рано, то при истечении из отверстия несгоревшей смеси будет происходить турбулизация течения и возникнет опасность возбуждения детонации, которая при других обстоятельствах, возможно, не сформировалась бы. При проектировании условий срабатывания такого клапана не может быть каких-либо раз и навсегда установленных общих правил. Это становится понятным, если рассмотреть трубопровод, по всей длине которого вероятность возникновения источника поджигания одинакова.

В рассмотренных примерах изучались способы ослабления детонационных волн, которые применяются, как правило, к волнам, возникающим в объемах с какими-либо ограничивающими поверхностями. Предложена методика [49], пригодная для ослабления как дефлаграции на поздних стадиях, когда уже сформировалась ударная волна, так и детонации в газовом облаке, находящемся в неограниченном пространстве. Она основана на том экспериментальном факте, что различие акустических свойств на границе раздела газов с низкой И высокой скоростями звука можно использовать для значительного снижения интенсивности волны, прошедшей в среду с высокой скоростью звука. В связи с этим для защиты зданий от взрыва газового облака вблизи места утечки газообразного горючего можно формировать гелиевый барьер. По мере того как детонация распространяется в неоднородной по составу среде с возрастающим содержанием гелия, первичная ударная волна бу-дет быстро ослабляться, а следующие за ней зоны реакции будут растягиваться вследствие разбавляющего действия гелия. Эксперименты проводились в канале, в котором гелий отделялся от воздуха с помощью диафрагмы. Волна, распространяющаяся в воздухе, отражалась от диафрагмы, и фронт, проходящий в гелий, был изначально пересжатым. Рис. 8.6 показываeт, затухает такая пересжатая как волна по мере ee распространения в гелии и насколько ее интенсивность близка к значениям, рассчитанным на основе анализа преломления



Рис. 8.6. Ослабление ударной волны при переходе из среды с меньшей скоростью звука в среду с большей скоростью звука [49].

ударной волны при переходе через границу раздела сред с разной акустической жесткостью [336]. Такой воодушевляющий результат позволяет думать, что здесь возможно применение других средств защиты (например, струйных завес или более долговременных средств, таких, как жидкостные пены или пенопласты).

## 8.7. Заключительные замечания

Существует целый ряд средств, которые могут быть использованы для управления различными стадиями развития детонации. Некоторые из них (например, автоматический впрыск ингибиторов горения) эффективны для гашения на всех стадиях, включая стационарную детонацию Чепмена — Жуге. Однако по мере приближения к стадии детонации возрастают требования к системе гашения: необходимо создавать большие концентрации ингибитора и предусматривать более быстро действующие инжектирующие устройства. Выбор и проектирование соответствующих защитных средств зависят от типа и размеров промышленного аппарата, физико-химических свойств детонационноспособной среды, вероятности возникновения источников поджигания и их интенсивности. Укажем лишь на некоторые особенности общего характера, влияющие на такой выбор.

В отсутствие сильных источников инициирования возникновение детонации в трубах более вероятно, чем в компактных реакторах. Однако размеры трубопроводов делают возможным

#### Предотвращение и ослабление детонации

применение эффективных средств подавления детонации. Если и есть примеры возбуждения детонации в облаках, содержащих смесь горючей пыли с воздухом, внутри промышленных аппаратов, то их очень мало. В связи с этим при строительстве таких аппаратов предусматривается лишь то, чтобы они выдерживали избыточные давления, меньшие чем 1 бар, а зернохранилища и транспортные средства оборудуются выпускными отверстиями для сброса давления на ранних стадиях распространения пламени. В некоторых случаях можно предусмотреть формирование сильного инициатора (например, ударной волны, образуемой при разрыве сосуда высокого давления). Очевидно, что в данном примере необходимо применять малоинерционную быстродействующую систему гашения. Аналогичные средства пригодны для контроля за процессами, которые характеризуются присутствием кислорода в большей концентрации, чем в воздухе. Следует также отметить, что на разных участках технологической линии химического предприятия можно устанавливать различные контролирующие средства. Так, устройства, расположенные в начале технологической линии (например, аппараты размельчения), можно оборудовать выпускными отверстиями. На этом этапе опасность прямого инициирования детонации мала. Трубопроводы, транспортирующие продукты переработки на поздней стадии технологического процесса, могут быть защищены автоматическими устройствами гашения или могут иметь прочность, достаточную для того, чтобы выдержать действие детонационной волны.

## 9.1. Вводные замечания

В гл. 1 в общих чертах описаны некоторые проблемы, возникающие при выборе критериев проектирования аппаратов для химической промышленности, подверженных риску воздействия детонации. Было показано, что их причина лежит в отсутствии развитой теории, описывающей сложную конфигурацию ударных волн и зон реакции в стационарном детонационном фронте. В связи с этим попытки описать изменения в структуре фронта под влиянием свойств детонирующей среды или взаимодействия фронта с преградами, как правило, сводятся к неадекватным одномерным схемам процесса. Возрастающая доступность эффективных методов численного моделирования поведения сложных конструкций под действием динамических нагрузок [43, 44] требует как можно более точного описания изменения давления во времени, а также в зависимости от свойств среды и от геометрии ограничивающей поверхности. Все это подчеркивает необходимость последовательного подхода, основанного на учете многомерности реальных детонационных фронтов. Подход, принятый в настоящей монографии, может служить для приближенной оценки пределов изменения местных давлений, возникающих при детонации в легко детонирующих смесях и (с меньшей точностью) в смесях околопредельного состава. Численные расчеты динамической реакции конструкций позволяют проверить применимость моделей многомерной детонации и свидетельствуют о необходимости лучшего описания локального изменения давления BO времени. В разд. 9.5 более детально раскрыта необходимость дальнейших исследований в этом и других направлениях, связанных с изменением местных давлений на фронте.

При рассмотрении более полных теорий многомерных волн необходимо соблюдать некоторую осторожность: например, замечено, что некоторые процессы при инициировании детонации [207] и взаимодействии волны с изменениями геометрии ограничивающей поверхности [296] могут иметь стохастическую природу. Поэтому, несмотря на то что дальнейшие исследования и приведут к более точным оценкам влияния изменения свойств среды и геометрии ограничивающей поверхности

на эволюцию давления, все же мало вероятно, что определенной области пространства удастся поставить в соответствие определенный профиль давления. Кроме того, мало вероятно, что может существовать математическая модель, которая справедлива для всех детонирующих сред и будет давать условия возбуждения детонации, близко совпадающие с экспериментальными наблюдениями. Хотя в гл. 4 мы старались дать как можно более полный список детонирующих сред, наверняка в нем упущены некоторые менее распространенные горючие и окислители при начальных давлениях и температурах, близких к атмосферным условиям, и, вероятно, много горючих и окислителей при повышенных давлениях и температурах. Тем не менее следует особо выделить получивший распространение подход к проблеме взрывобезопасности (в общих чертах обрисованный в гл. 4), заключающийся в том, что соответствующие превентивные меры используются для любых сред, в которых возможны экзотермические реакции, и для сред, для которых отношение мольной доли продуктов реакции к мольной доле исходных веществ много больше 1.

Исторически сложилось так, что химические реакторы, в которых может возникать детонация, проектируются на основе сравнения давлений, рассчитанных по одномерной теории, с величиной медленно прикладываемого давления, которое реактор выдерживает без повреждений. Недостатки, свойственные такому подходу, очевидны. Так, значения давлений, даваемые одномерными теориями, значительно ниже местных давлений в реальных волнах. К тому же при оценке потенциальной опасности этот подход не учитывает возможные различия соотношений между напряжениями и деформациями при высоких скоростях деформирования, вызванных детонационной волной, и при медленно прикладываемых нагрузках. Кроме того, он не учитывает соотношение между формой профиля прикладываемого давления и временем динамической реакции конструкции. К счастью, значения давления, получаемые на основе одномерных теорий для фронтов, распространяющихся в средах при атмосферном и большем давлении, как правило, намного выше тех, которые возникают в непрямых участках трубопроводов малого диаметра с открытыми концами и нормальной толщиной стенки. Это привело к широко распространенному применению проектных решений, основанных на принятии соответствующих мер предотвращения взрыва или средств быстрого гашения детонационных волн, несмотря на ограниченность колиэкспериментальных исследований [359, 360] разручества шительного действия детонации, показывающих, что исторически сложившийся критерий безопасности справедлив. Следует напомнить, что эти исследования были выполнены в стехиометрических смесях горючего с окислителем, поэтому отклонения давления от величин, получаемых на основе идеализированных теорий, в них минимальны.

В гл. 8 детально рассмотрены специальные меры, принимаемые для гашения зарождающихся и сформированных детонационных волн и для сброса давления опасно высокого уровня. Однако здесь все же уместно выделить некоторые наиболее общие положения, которые могут быть учтены на этапе проектирования реактора или применены на действующих технологических линиях как для уменьшения риска формирования детонационной волны, так и для ослабления ее действия. Наиболее: очевидное из них заключается в необходимости принятия строгих мер, предупреждающих возникновение источников поджигания смеси и более сильных источников прямого инициирования детонации. Опасность, связанная с электрическими и хиподжигания, которые мическими источниками возникают, например, при реакции алюминия с оксидами железа, хорошо взрывов связывают известна. Однако иногда инициирование с наличием необычных источников зажигания. Например, при расследовании взрывов в аппаратах измельчения рассматривалось возможное присутствие в сырье детонаторов и взрывчатых веществ, используемых в горных работах. Особенно строгие меры предосторожности против возможного разряда статического электричества необходимы В случае пылевых И. аэрозольных облаков.

Дополнительные особенности, отличающие успешную практику проектирования, состоят в минимизации диаметра и длины трубопроводов и избежании резких изменений формы и площади сечения каналов, особенно таких, которые приводят к поязлению отражающей поверхности для зарождающейся ударной волны. Ввиду возможности утечки вещества из химического реактора или хранилища, в результате чего может сформироваться неограниченное или частично ограниченное газовое облако, желательно сводить к минимуму производственные запасы горючего, предназначенного для технологической обработки. Следовательно, существует некоторое противоречие между экономически выгодной эксплуатацией крупномасштабного производства и растущими затратами на обеспечение безопасности такого производства. Однако при этом имеется некоторый простор для поиска новых решений (например, вместо одной емкости с большим запасом горючего можно использовать ряд малоразмерных емкостей). Последние можно оборудовать отсечными клапанами для их автоматической изоляции в случае внезапного падения давления. Компрессоры можно также оборудовать контрольными системами, приводящими к их автоматическому выключению в случае внезапного снижения давления в оборудовании, находящемся со стороны нагнетательного трубопровода.

Известно, что турбулентность способствует ускорению пламени и формированию ударной волны. Для хорошей практики проектирования свойственно сведение к минимуму количества конструктивных элементов, приводящих к турбулизации течения, или уровня турбулентности, создаваемого ими. Однако экспериментально наблюдаемое гашение пламен из-за эффекта растяжения при высоких уровнях турбулентности не позволяет дать определенные рекомендации по данному вопросу. Следовательно, можно рассматривать и превентивные меры, основанные на обеспечении высоких уровней турбулентности. Очевидно, в этой области необходима дальнейшая работа, которая позволит дать надежные рекомендации проектировщикам.

Наконец, нельзя недооценивать важность и более доступных мер, таких, как хорошая организация административно-хозяйственной работы, регулярные инспекции, испытания, содержание и техническое обслуживание. Вместе с выбором оптимального технологического цикла эти меры дают решающий вклад в безопасность производства.

Имеются некоторые данные о влиянии различия между скоростью волны аксиального напряжения в стенках оболочки, ограничивающей детонирующую смесь, и скоростью самой детонационной волны [362, 363]. Однако систематическое исследование связи между волнами аксиального и окружного напряжения и свойствами детонации не проводилось. В следующем разделе рассмотрены проблемы, которые необходимо разрешить для более полного понимания такой связи. При этом исходят из того, что можно рассчитать проектируемые участки установки так, чтобы они выдержали действие детонации. Например, если единственное средство защиты — устройство, подавляющее детонацию, то необходимо обеспечить прочность стенок вверх по потоку. В сложной технологической линии на разных участках рабочее давление может изменяться в широких пределах, и на участках с меньшими давлениями можно поставить более легкую защитную оболочку.

Экономические соображения диктуют включение в проект технологического аппарата, подверженного риску возникновения детонации, стандартных статей расхода, таких, как расходы на насосы и компрессоры. В некоторых случаях определенная безопасность может быть обеспечена внешней оболочкой с допускаемой степенью расширения под действием внутреннего взрыва. Другой пример возможного использования запланированной деформации — проектирование легкого короба вокруг питающей магистрали, в котором отсутствует горючее и который используется только для транспортировки воздуха к оп-

ределенной технологической емкости. Очевидно, что при эксплуатации таких оболочек необходимо, чтобы деформации были не выше предела, при котором начинается образование трещин. Более того, чтобы определить, нужна ли замена слегка деформированных участков конструкции, надо уметь оценивать влияние предыдущих взрывов на деформацию, вызванную последующим взрывом. Некоторые из поднятых вопросов изучаются в разд. 9.3.

Более общий подход к проектированию взрывобезопасного оборудования заключается в уменьшении амплитуды пиков местного давления, являющихся следствием воспламенения предварительно сжатой смеси, и в сокращении размеров областей, в которых эти пики могут возникнуть. Такой подход можно успешно сочетать с упрочнением особо уязвимых узлов. Если в гл. 6 обсуждались лишь теоретические аспекты ослабления максимальных давлений, то в разд. 9.4 выделены практические вопросы и рассмотрены направления, в которых необходимо вести дальнейшие исследования.

В разд. 9.5 рассмотрен целый ряд смежных проблем, дальнейшая работа над которыми могла бы привести к получению более надежного обоснования некоторых предложенных превентивных мер. В частности, здесь сосредоточено внимание на проблемах, связанных с определением количественных характеристик детонационных фронтов, имеющих средний поперечный размер ячейки, приблизительно равный характерному размеру ограничивающей поверхности.

## 9.2. Волны напряжения в стенках оболочек

Систематические исследования влияния свойств детонационных волн и свойств самих стенок оболочки на распространяющуюся в ней волну напряжения не проводились. Это вполне объяснимо ввиду сложности проблем, например связанных с влиянием торцевых стенок, эффектами перехода через стыки и возможным взаимодействием отраженной волны продольного напряжения с волной касательного напряжения. По данному вопросу следует сделать несколько общих замечаний. Например, скорость продольных волн упругого напряжения ve в большинстве металлов значительно выше, чем скорость Чепмена — Жуке в большинстве взрывчатых смесей при температурах, обычно встречающихся в технологических линиях. Действительно, при нормальных температурах только скорость Чепмена — Жуге в обогащенных горючим смесях водорода с кислородом достигает величины ve. При максимальных рабочих температурах, которые реализуются в технологической линии, скорость Чепмена — Жуге может быть вдвое больше<sup>1)</sup>. Поскольку  $v_e$  пропорционально  $\sqrt{E/\rho}$ , где E — модуль Юнга,  $\rho$  — плотность материала стенки, то скорость волны напряжения практически не зависит от температуры. Даже при высоких температурах  $v_e$  будет, как правило, превышать  $D_{4}$ , и участок стенки канала, расположенный вниз по потоку от места инициирования детонации, подвергнется сначала действию волны напряжения.

Интересным исключением является свинец, для которого  $v_e = 1,2$  км/с. Часть классических опытов Диксона [19, 162] проводилась в длинной свинцовой трубе, накрученной в виде спирали на цилиндрический барабан. Типичные скорости детонации ЧЖ в исследуемых смесях составили 2,0—2,5 км/с, что приводило к характерной задержке около 0,1 с между приходом на торец трубы детонационной волны и волны напряжения. В цитируемых работах не упоминаются какие-либо аномальные эффекты, свойственные таким необычным условиям эксперимента.

Поскольку, как правило, имеется задержка между приходом волны напряжения и последующим приходом детонационной волны, их растягивающие действия на элемент стенки в заданном сечении допустимо рассматривать по отдельности. Экспериментальные исследования продольных волн напряжения в металлических стенках детонационных труб [362, 363] показывают, что начальная относительная упругая деформация меньше 0,2% и ею можно пренебречь по сравнению с деформацией, возникающей после прихода детонационной волны. Тем не менее немногочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что такой подход применим к окружным напряжениям, которые следовало бы принимать в расчет при определении конечной пластической деформации.

Заслуживают внимания исследования ряда фундаментальных особенностей упругого деформирования. По аналогии с влиянием сжимаемых пограничных слоев на снижение скорости детонации и связанные с этим эффекты гашения следует ожидать появления значительных окружных деформаций перед фронтом детонации, которые могут изменить ее скорость. Эта особенность могла бы возродить интерес к исследованиям в тонкостенных трубах. Кроме того, не исследовалось влияние сильных колебаний локального давления (что происходит, например, при галопирующей детонации) на неравномерность интенсивности волны напряжения. Серьезные экспериментальные трудности возникают при наблюдении за упругими деформациями, вызываемыми детонационными волнами в смесях

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> По-видимому, имеются в виду смеси с высокой теплотой реакции, не детонирующие при нормальных условиях. — Прим. перев.

околопредельного состава. Весьма желательно подтвердить справедливость обычного предположения о том, что влияние предшествующих волн напряжения на остаточные деформации пренебрежимо мало.

## 9.3. Запланированные деформации в качестве превентивных мер

В разд. 9.1 обсуждены некоторые ситуации, в которых допускается определенный, безопасный, уровень деформации, вызываемой детонационной волной. Однако, как станет понятно из последующего изложения, было бы разумно применять такой подход там, где более вероятно ускорение пламени, чем стационарная детонация. В таких областях прогнозирование динамической реакции конструкции несколько упрощается благодаря тому, что перед образованием ударной волны скорости нарастания давления конечны, а само давление ниже.

После взрыва необходимо заменять деформированные узлы, чтобы обеспечить правильное срабатывание защитной системы при последующих взрывах. При проектировании в качестве допустимой можно принять некоторую величину растяжения элемента конструкции, меньшую той, при которой появляются трещины. Связь между величиной пластической деформации и началом образования трещин в конструкции, подверженной действию детонации, мало изучена. Напомним, что в экспериментах с детонационными волнами в стехиометрических газовых смесях с давлением Чепмена — Жуге, намного превышающим давление, при котором ожидалось разрушение конструкции, трещины начали появляться значительно раньше, чем было достигнуто максимальное растяжение [364]. Только тогда, когда давление Чепмена — Жуге приблизительно соответствовало давлению, при котором можно было ожидать разрушения плоских пластинок и тонких балок, растрескиванию предшествовало полное растяжение конструкции. Очевидно, прежде чем представить это обстоятельство как некоторый общий критерий проектирования, необходимо подтвердить его справедливость для условий, реализуемых при детонации смесей околопредельного состава, когда давление в волне сильно непостоянно. Неясно, как влияют изменения свойств материала стенки (вызванные, например, наличием сварных швов, различной термообработкой, коррозией и т. д.) на связь между деформированием и образованием трещин. Из-за отсутствия сведений по этим вопросам при проектировании систем защиты, основанных на принятии уровня допустимых деформаций оболочки в случае возникновения детонационной волны, необходимо, по-видимому, учитывать множество различных факторов.

В отсутствие таких сведений подход к обеспечению безопасности производства с помощью запланированных деформаций следует применять лишь как крайний вариант. Тем не менее исследование связи между пластической деформацией и образованием трещин под действием детонационной волны имеет важное значение, например для предотвращения разрыва оболочки с образованием многочисленных разлетающихся осколков. В связи с этим подчеркнем, что входные участки устройств подавления детонации должны быть трещиностойкими. Более того, данные о связи пластической деформации с образованием трещин были бы очень полезны при расследовании взрывов на химических предприятиях.

# 9.4. Проектирование с целью минимизации эффектов местных инков давления

Существуют два принципиальных механизма возрастания давления до значений, превышающих рассчитанные по простым одномерным теориям детонации. Первый связан с взаимодействием волн сжатия при инициировании детонационного фронта. При этом наблюдается последовательное нарастание давления. Напомним, что оно обусловлено распространением стационарного фронта по смеси, сжатой на более ранних стадиях ускорения пламени. Отношение давлений на фронте, примерно соответствующее значению в волне Чепмена — Жуге, увеличивается пропорционально величине предварительного поджатия. В этом случае поджатие обусловлено наличием закрытого торца, удаленного от места инициирования. Закрытый торец винициирующей секции также может приводить к появлению аномально высоких давлений. Это происходит, когда ретонационная волна, отраженная от торца инициирующей секции, догоняет падающий фронт и сливается с ним, образуя пересжатую детонационную волну. Оба эффекта могут приводить к тому, что на протяженных участках трубопровода будут наблюдаться очень высокие давления. Однако, кроме того что на практике следует избегать включения закрытых торцов, для ослабления этих эффектов существует весьма мало возможностей.

Другой механизм применим к сформировавшимся детонационным фронтам, за исключением, пожалуй, галопирующих волн, и приводит к существованию локализованных областей высокого давления. Он связан с воспламенением среды за поперечными фронтами при наличии предварительного сжатия за соответствующей предшествующей волной. Этот механизм применим и к детонационным волнам в ограниченном пространстве, и к свободно расходящимся фронтам. Однако сильнее он проявляется при детонации смесей околопредельного состава и при взаимодействии детонационных фронтов с преградами. В последнем случае ослабление первичного фронта на расширяющих поверхностях приводит к увеличению расстояния, необходимого для реинициирования взрыва, т. е. к увеличению участка, на котором возникают аномально высокие давления.

На практике детонация возникает, как правило, в смеси околопредельного состава, поэтому превентивные меры сводятся к изменению сечения канала, которое должно быть плавным. При этом характерная длина переходного участка должна быть больше или по крайней мере сравнима с изменением характерного поперечного размера канала. Например, расширение или сужение сечения предпочтительнее выполнять в виде сопла с плавно искривленными стенками, а не в виде усеченных конусов. Это обеспечивает постепенное изменение интенсивности пристенной части волны и эффективное усреднение параметров течения при усилении волны на входе в сужающуюся часть канала и на выходе из расширяющейся части. Происходящее в результате уменьшение кривизны фронта может способствовать также более плавному восстановлению детонации, что ведет к уменьшению амплитуды пиковых давлений и размеров областей, в которых они возникают.

Следует избегать резких (под прямым углом) поворотов канала. В идеале повороты должны быть нерезкими, с отношением радиуса кривизны к внутреннему радиусу трубы, равным или большим 5 [296, 320, 321]. Это позволяет сохранить плоскую структуру фронта при его распространении по изгибу. Аналогичные соображения применимы и к ответвлениям каналов. Особенно важно обеспечить достаточное расстояние между точкой отклонения потока и дальним участком стенки ответвления для эффективного ослабления всего фронта перед тем, как он подвергнется нормальному отражению.

При внедрении таких проектных решений может оказаться, что необходимо предусматривать также и местное упрочнение каналов, особенно в местах сужения сечения и на участках, которые могут подвергаться действию нормально отраженной детонационной волны. При этом необходимо, чтобы упрочненный участок был длиннее на несколько диаметров вниз по потоку, что позволит волне разрежения ослабить всю периферию детонационного фронта. Несмотря на то что на выходе из расширяющего сопла имеются отражающие поверхности, фронт здесь ослаблен и упрочнять стенки можно не слишком сильно.

В заключение отметим, что дополнительное преимущество рассмотренных превентивных мер может состоять в том, что они приводят к меньшей генерации турбулентности и, следовательно, к меньшему темпу ускорения пламени на ранних стадиях развития детонации.

## 9.5. Соображения о дальнейших исследованиях в области детонации

При перечислении проблем, ждущих своего решения, будем прежде всего исходить из их потенциальной значимости для подтверждения принципов, положенных в основу рекомендаций по проектированию взрывобезопасного производства. Необходимо выявить признаки, позволяющие однозначно различать эффекты полностью развитой детонации и эффекты ускоряющегося комплекса ударная волна — фронт пламени. Такие признаки следует искать скорее всего в области теории. При перечислении проблем, ждущих своего решения, логично следовать порядку изложения материала в нашей монографии.

Отметим, что дальнейшие исследования, основанные на одномерных схемах течения, имеют, видимо, малую ценность:). Несмотря на то что эмпирически уже доказано влияние свойств детонирующей среды и ограничивающей поверхности на структуру детонационных фронтов, все же остается целый ряд нерешенных вопросов. Например, насколько общее явление представляют собой галопирующие фронты? Являются ли отношения пиковых давлений к давлениям Чепмена — Жуге, определенные для ограниченного количества смесей, одинаковыми для всех сред, в которых могут возникать такие фронты? Необходимы дальнейшие экспериментальные исследования галопирующих фронтов для более широкой совокупности газовых смесей горючего с окислителем, и особенно в случаях саморазлагающихся сред, аэровзвесей воспламеняемых пылей и горючих аэрозолей. Далее, существует возможность определить почти предельные установившиеся профили местного давления в детонационных волнах, распространяющихся в смесях горючего с окислителем в отсутствие изменений геометрии ограничивающих поверхностей. В то же время для оценки степени риска проектных решений, основанных на заданной реакции стенок на такую нагрузку, желательно провести детальные исследования с целью более точного определения максимально возможного искажения профиля давления в детонационных волнах в заранее перемешанных газах. Что касается детонационных волн в термически неустойчивых горючих, в пылевых облаках и облаках диспергированной жидкости, то сложившаяся здесь ситуация еще менее удовлетворительна, поскольку прямые экспериментальные данные о максимально возможном изменении профиля давления отсутствуют.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Это утверждение автора спорно, так как именно одномерный подход дает ключ к пониманию многих рассматриваемых эффектов. К тому же трудно переоценить значение одномерного подхода при исследовании новых явлений. — Прим. перев.

Проблемы, связанные с определением, какие среды являются детонирующими и при каких составе, давлении, температуре и ограничивающей поверхности, рассматривались несколько подробнее. Очевидно, что определение того, подготовлена ли среда к возбуждению в ней естественных поперечных волн, невозможно без полного понимания механизма их возбуждения при наличии или отсутствии ограничивающих стенок. Более того, применение теоретических моделей поперечных волн к среде с неизвестным взрывным потенциалом потребовало бы детального знания констант скоростей процессов, управляющих выделением химической энергии. Мало вероятно, что в ближайшем будущем такая информация появится для смесей менее распространенных горючих и окислителей, в которых могут распространяться детонационные волны. По-видимому, в обозримом будущем детонационная способность все же будет оцениваться на основе испытаний воспламеняемости и экспериментов по детонации, проведенных при наличии ограничивающей поверхности, в ограниченных диапазонах давлений, температур и, возможно, составов смеси. В связи с этим наиболее насущная задача — развитие методов экстраполяции известных пределов детонации смесей в замкнутых объемах на пределы детонации в неограниченном пространстве. Решение проблемы могло бы упроститься, если бы удалось получить окончательный ответ на вопрос, возможны ли детонационные волны в саморазлагающихся газах, аэрозолях и пылевых облаках в условиях частично ограниченного или неограниченного пространства. Что касается аэрозолей и пылевых облаков, то их исследования позволили бы заполнить пробелы в наших знаниях о предмете, информация о котором особенно скудна.

В условиях промышленного производства в ряде случаев могут формироваться гибридные смеси: горючие частицы пыли (или капли нефтепродуктов) — воспламеняемые газы (или пары) — окислитель. Серьезные затруднения возникают при определении детонационной способности таких сред, особенно когда концентрация воспламеняемого газа или пара меньше нижнего предела по горючему. В качестве примера можно привести картер, частично заполненный смазочным маслом, в воздушном зазоре которого имеется смесь капель смазочного масла, паров масла и воздуха. В шахтных галереях, например, вполне может присутствовать метан с концентрацией, меньшей нижнего предела воспламенения, а также легко сдуваемая со стенок, пола и потолка галереи угольная пыль. Проблема определения детонационной способности таких смесей осложняется тем, что существует целый ряд возможных способов их образования внутри и вокруг технологического аппарата. В качестве примеров можно привести резкое вскипание в воздухе первоначально сжатого горючего, обладающего низкой температурой кипения, и образование пылевых облаков вследствие аэродинамического действия потока несгоревшей газовой смеси перед фронтом пламени на слой горючей пыли. Вполне вероятно, что и пределы воспламенения, и пределы детонации таких гибридных смесей меняются в зависимости от распределения частиц или капель по размерам и (в случае частиц) в зависимости от формы частиц, концентрации летучих компонентов и кинетики их выхода, поэтому для экспериментального определения пределов потребуются значительные усилия.

Другая интересная проблема заключается в прогнозировании пределов детонации пылевых облаков в воздухе, содержащих частицы таких взрывчатых веществ, как ТНТ, при недостатке кислорода для их стехиометрического разложения. В отсутствие воздуха детонация отдельных частиц конденсированного ВВ приведет к возбуждению множества взрывных волн, которые в конечном счете сливаются и образуют плоский фронт при взрыве в трубопроводе или сферическую волну при взрыве облака в неограниченном пространстве. При наличии кислорода воздуха возможно большее выделение энергии, поскольку при разложении частиц формируется стехиометрическая смесь продуктов, и переход к детонационной волне. Вследствие того что в промышленности возникает множество ситуаций, в которых могут образовываться гибридные смеси, а также из-за недостаточности наших знаний о свойствах таких сред, их исследование — одно из актуальных направлений науки.

С точки зрения управления детонацией и ее предотвращения дальнейшие исследования различных процессов инициирования взрыва в замкнутом пространстве имеют чисто академический интерес. Если в системе имеется потенциально детонирующая газовая смесь, то всегда необходимо рассматривать последствия детонации, так как фактически невозможно исключить вероятность появления источников поджигания с энергией, достаточной для образования начального пламени. По-видимому, целесообразно продолжать работы по инициированию детонации пылевых облаков и аэрозолей в замкнутых объемах, поскольку для этих сред энергии инициирования значительно выше. Более перспективны исследования возможного влияния состава двухфазных систем на критические энергии инициирования детонации облаков в неограниченном пространстве.

Многие рекомендации относительно дальнейших исследований структуры детонации связаны с проблемами взаимодействия детонационных волн с преградами. В этой связи особенно важны детальные исследования фронтов с широко расположенными поперечными волнами. Кроме диапазона амплитуд местного давления результаты таких исследований должны давать размеры областей, в которых поддерживаются аномально высокие давления. Необходимо проводить дальнейшие исследования взаимодействия детонационных волн, распространяющихся в трудно детонирующих средах, с инертными сжимаемыми пограничными слоями, чтобы подтвердить их ослабляющее действие. Требуется также дальнейшая работа по изучению преломления таких волн на поверхности раздела двух сред и их распространения в среде с переменным составом. Имеющаяся информация относится в основном к почти плоским волнам [307, 338, 339], а анализ результатов основан на рассмотрении плоской волны. Есть свидетельства того, что неплоская структура фронта может приводить к аномальным эффектам [339]. Наконец, имеются сведения, что зоны реакции при двухфазной детонации более длинные и отстоят дальше от поперечных фронтов, чем в гомогенных средах. Отсюда возникает необходимость в данных по изменению профилей давления в таких волнах при их взаимодействии с преградами.

Ранее уже обсуждалась важность сравнения степеней повреждений, вызываемых почти плоскими детонационными волнами и неплоскими фронтами в трудно детонирующих средах. Следует также подчеркнуть, что до сих пор не были выполнены совместные измерения окружных и осевых напряжений, вызываемых детонационной волной при распространении в трубе. Возникает вопрос, как наилучшим образом использовать результаты будущих исследований степени повреждений, вызываемых детонационными волнами. Они связаны с вероятными структурными изменениями, которые происходят в конструкционных материалов химических аппаратов, вызванных различиями в остаточных напряжениях, в термообработке, наличием сварных швов и т. д. Практическая ценность таких исследований как источника информации о поражающем действии взрыва, по-видимому, будет возрастать.

Ряд особенностей, касающихся проблем управления детонацией и ее предотвращения, заслуживает дальнейшего рассмотрения. Например, более точные оценки минимальной концентрации ингибитора и расстояния, на котором он должен быть диспергирован, могли бы привести к экономии средств. Точное определение расстояний диспергирования особенно важно для пылевых облаков. Например, можно представить себе ситуацию, когда ингибитор приводит к гашению химической реакции, практически не охлаждая при этом частицы пыли. В возмущенном вследствие впрыска ингибитора потоке будут разскорость еще горячих частиц и скорость личны газа, содержащего ингибитор. Попадание частиц в области, в которых отсутствует ингибитор, может привести к восстановлению детонации. Следовательно, возникает требование точного
определения дополнительного количества относительно дорогостоящего гасящего вещества, необходимого для предотвращения детонации.

Всегда трудно гарантировать, что длина исследовательской детонационной трубы вниз по потоку от какого-либо изменения сечения достаточна для восстановления детонационного фронта с постоянной скоростью. Следовательно, испытание новых конструкций гасящих устройств и устройств подавления детонации следует проводить очень тщательно. В частности, любое испытание, которое приводит к появлению на выходе из такого устройства волны давления, должно быть проверено. Напомним, что комплекс ударная волна — фронт пламени может распространяться на большие расстояния в виде галопирующей волны, а длины преддетонационных участков, необходимые для формирования детонации из ускоряющегося пламени, больше, чем расстояние, характерное для эволюции галопирующего фронта.

Целесообразно перечислить особенно полезные источники информации по детонационным волнам в газовых средах. Институт горения в Питтсбурге (шт. Пенсильвания) раз в два года организует симпозиумы [с сокращенным названием Nth Symp. (Int.) Comb.], на которых обычно целая секция посвящается работам по газовой детонации. Кроме того, журнал Института горения Combustion and Flame (Comb. and Flame) публикует большую подборку работ по детонации. Аналогичное советское издание, посвященное этим вопросам, — журнал «Физика горения и взрыва».

Еще две неофициальные группы проводят раз в два года конференции, на которых представляются работы по детонации. Первая из них организовала ряд международных коллоквиумов по газодинамике взрыва и реагирующих систем (ICOGERS). Работы, представленные на этих коллоквиумах, появились в целом ряде различных изданий, включая Acta Astronautica (изд-во Пергамон Пресс) и Progress in Astronautics and Aeronautics [изд-во Американского института астронавтики и аэронавтики (AIAA)]. Вторая неофициальная группа организует международные симпозиумы по исследованиям ударных волн. В последнее время работы, представленные на этих симпозиумах, стали публиковаться под эгидой организационного комитета в странеорганизаторе под названием Shock Tubes and Waves, The Proceedings of the Nth International Symposium on Shock Tubes and Waves.

Ряд конференций прошел под эгидой Института инженеров-химиков (Великобритания) (в ссылках Inst. Chem. Eng.) и Европейской федерации химической технологии под названием «Техника безопасности в химической промышленности», которые послужили продолжением проводимых ранее конференций под общим названием «Симпозиумы по безопасности в химической технологии». Труды этих конференций содержат подборку работ по газовой детонации. Американский институт инженеров-химиков (в ссылках А.I.Ch.E.) организовал серию симпозиумов под общим названием «Техника безопасности», в трудах которых появилось множество полезных работ по различным аспектам проблемы распространения детонационных волн в газах. Обратим внимание на то, что материалы симпозиумов, публикуемые под общим названием Nth International Symposium on Detonation, включают исключительно работы по детонации конденсированных BB.

Целый ряд цитируемых журналов уже не издается. Так, журнал Archiwum Procesow Spalania (Arch. Proc. Span.) заменен на Archiwum Combustionis (Arch. Comb.). Журнал Journal of the American Rocket Society (ARSJ) заменен журналом Journal of the American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAAJ).

Сокращение USBM используется для обозначения Горного бюро США, AERE — для Научно-исследовательского центра по атомной энергии (Англия), Comb. Inst. — для Института горения, NACA — для Национального совещательного комитета по аэронавтике (теперь NASA — Национальное управление по аэронавтике и исследованию космического пространства). Сокращение OSRD используется для обозначения Управления по развитию научных исследований (прекратило существование в 1947 г.). Для журнала Journal of Hazardous Materials используется сокращение J. Haz. Mat., а для журнала Discussions of the Faraday Society — Dis. Far. Soc. Журнал Fire Prevention Science али Technology, издаваемый Ассоциацией по предотвращению пожаров (Beликобритания), сокращенно обозначается как Fire Prev. Sci. and Techn., Progress in Energy and Combustion Sciences — Prog. Energy Comb. Sci., Progress in Aerospace Sciences — Prog. Aero. Sci. Оставшиеся используемые сокращения являются стандартными и понятными без комментариев.

Для того чтобы дать информацию о содержании каждой ссылки, приведены названия работ. Надеюсь, это может оказаться особенно полезным в случаях, когда в работе рассмотрен более широкий круг вопросов, чем цитируемый частный аспект. Если дается ссылка на монографию, каждое слово в названии пишется с прописной буквы. Если же цитируется работа, опубликованная в периодическом издании, то название приводится в обычной записи.

- 1. Gugan, K. (1979) Unconfined Vapour Cloud Explosions, Inst. Chem. Eng., Rugby, UK.
- 2. Nettleton, M. A. (1976) Some aspects of vapour cloud explosion, J. Occ. Acc., 1, 149.
- 3. Зельдович Я. Б., Компанеец А. С. Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1955.
- 4. Щелкин К. И., Трошин Л. К. Газодинамика горения. М.: Наука, 1963.
- 5. Солоухин Р. И. Ударные волны и детонация в газах. М.: Физматгиз, 1963.
- 6. Gruschka, H. D. and Wecken, F. (1971) Gasdynamic Theory of Detonation, Gordon and Breach, New York.
- 7. Fickett, W. and Davis, W. C. (1979) *Detonation*, University of California Press, Berkeley.
- 8. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с англ. М.: Мир, 1948.
- 9. Strehlow, R. A. (1968) Fundamentals of Combustion, International Textbook Corporation, Scranton, USA.
- 10. Bradley, J. N. (1962) Shock Waves in Chemistry and Physics, Chapman and Hall, London.
- Гейдон А., Гёрл И. Ударная труба в химической физике высоких температур. Пер. с англ. — М.: Мир, 1966.
- Stull, D. R. (1977) Fundamentals of fire and explosion, A.I.Ch.E. Monograph Series No. 10, 73, A.I.Ch.E., New York.
   Bodurtha, F. T. (1980) Industrial Explosion Prevention and Control, McGraw-
- 13. Bodurtha, F. T. (1980) Industrial Explosion Prevention and Control, McGraw-Hill, New York.
- 14. Войцеховский В. В., Митрофанов В. В., Топчиян М. Е. Структура фронта детонации в газах. — Новосибирск: Изд-во АН СССР, 1960.
- 15. Strehlow, R. A. (1968) Gas phase detonations: recent developments, Comb. and Flame, 12, 81.
- 16. Edwards, D. H. (1969) A survey of recent work on the structure of detonation waves, 12th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh.
- Lee, J. H. and Moen, I. O. (1980) The mechanism of transition from deflagration to detonation in vapour cloud explosions, *Prog. Energy Comb. Sci.*, 6, 359.
- 18. Munday, G. (1971) Detonations in vessels and pipelines, Chem. Eng., 248, 135.
- 19. Dixon, H. B. (1903) On the movements of the flame in the explosion of gases, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 200, 315.
- 20. Chapman, D. L. (1899). On the rate of explosions in gases, *Phil. Mag.*, 47, 90.
- 21. Jouguet, E. (1905) Sur la propagation des reactions chimiques dans les gaz, J. Maths. Pure Appl., 7, 347.
- 22. Зельдович Я. Б. Теория распространения детонации в газовых системах. — ЖЭТФ, 1940, т. 10, с. 524.
- von Neumann, J. (1942) Progress report on the theory of detonation waves, OSRD Rept. No. 549.
- 24. Doring, W. (1943) Uber den detonationsvorgang in gasen, Ann. Physik, 43, 421.

- Fay, J. A. (1959) Two-dimensional gaseous detonations: velocity deficit, Phys. Fluids, 2, 283.
- 26. Tsuge, S. (1971) The effects of boundaries on the velocity deficit and the limits of gaseous detonations, *Comb. Sci. and Tech.*, 3, 195.
- 27. Campbell, C. and Woodhead, D. W. (1927) Striated photographic records of explosion waves, J. Chem. Soc., 1572.
- 28. Campbell, C. and Finch, A. C. (1928) Striated photographic records of explosion waves. II. An explanation of the striae, J. Chem. Soc., 2094.
- Bird, P. F. Duff, R. E. and Schott, G. L. (1964) Hug, A Fortranfap code for computing normal shock and detonation wave parameters in gases, *Los Alamos Scientific Laboratory Report* LA 2980.
   Mader, C. L. (1967) Fortran Sin, a one-dimensional hydrodynamic code
- Mader, C. L. (1967) Fortran Sin, a one-dimensional hydrodynamic code for problems which include chemical reactions, elastic-plastic flow, spalling and phase transitions, Los Alamos Scientific Laboratory Report LA 3720 UC-32.
- 31. Gordon, S. and McBride, B. J. (1971). Computer program for calculation of complex equilibrium compositions, NASA SP-273 (internal report).
- 32. Soloukhin, R. I (1966) Multiheaded structure of gaseous detonation, Comb. and Flame, 10, 51.
- 33. Edwards, D. H., Walker, J. R. and Nettleton, M. A. (1984) On the propagation of detonation waves along wedges, *Arch. Comb.*, 4, 197.
- Brochet, C. and Sayous, M. (1981) Detection Method for the Deflagration to Detonation Transition in Gaseous Explosive Mixtures, Gasdynamics of Detonations and Explosions' (eds J. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim and R. I. Soloukhin) Prog. Astro. Aero, 75, 73.
- 35. Edwards, D. H., Thomas, G. O. and Nettleton, M. A. (1979) The diffraction of a planar detonation wave at an abrupt change in area, *J. Fluid Mech.*, **95**, 79.
- 36. Edwards, D. H. and Lawrence, T. R. (1965) Ionisation measurements in detonation waves, *Proc. Roy. Soc.*, 286, 415.
- Barreto, E., Reynolds, S. I. and Jurenka, H. (1974) Ignition of hydrocarbons and the thermalisation of electrical discharges, J. Appl. Phys., 45, 3317.
- Edwards, D. H., Fearnley, P. J. and Nettleton, M. A. (1984) Detonation limits of clouds of coal dust in mixtures of oxygen and nitrogen, *Ist Int. Coll. Explosibility Industrial Dusts*, Polish Academy of Science, Warsaw, p. 168.
- 39. White, D. R. (1957) On the existence of higher than normal detonation pressures, J. Fluid Mech., 2, 513.
- Ginsburgh, I. (1958) Abnormaly high detonation pressures in a shock tube, J. Appl. Phys., 29, 1381.
- Duff, R. E., Knight, H. T. and Wright, H. R. (1954) Some detonation properties of acetylene gas, J. Chem. Phys., 22, 1618.
   Nettleton, M. A. and Young, D. M. (1973) The Propagation of flames in
- Nettleton, M. A. and Young, D. M. (1973) The Propagation of flames in gases in large diameter pipes, *Comb. Inst. Europ. Symp.* (ed. F. J. Weinberg), Academic Press, New York.
- 43. Hellen, T. K. (1980) BERSAFE, Berkeley Structural Analysis by Finite Elements, CEGB, Berkeley Nuclear Laboratories, UK.
- 44. Hellen, T. K. (1982) A Description of the BERSAFE System. In *Finite Element Systems: A Handbook*, (ed. C. A. Brebbia), Springer-Verlag, New York.
- 45. Laffitte, P. and Bouchet, R. (1959) Suppression of explosion waves in gaseous mixtures by means of fine powders, 7th Symp. (Int.) Comb., Butterworths, London, p. 504.
- 46. Anon (1946) German techniques for handling acetylene in chemical operations, *FIAT Final Report*, HMSO, London, p. 720.
- 47. Cubbage, P. (1963) The Protection by Flame Traps of Pipelines Containing

Combustible Mixtures, 2nd. Symp. Chem. Proc. Hazards, Inst. Chem. Eng., London, p. 29.

- Flessner, M. F. and Bjorklund, R. A. (1981) Control of Gas Detonations in Pipelines, A.I.Ch.E. 14th Loss Prev. Symp., A.I.Ch.E., New York, p. 113.
- 49. Nettleton, M. A. (1976) Alleviation of blast waves from large vapour clouds, J. Occ. Acc., 1, 3.
- 50. Gaydon, A. G. and Wolfhard, H. G. (1953) Flames, Their Structure. Radiation and Temperature, Chapman and Hall, London, p. 293.
- 51. Taylor, G. I. (1950) The dynamics of the combustion products behind plane and spherical detonation fronts in explosives, Proc. Roy. Soc., A200, 235.
- 52. Lewis, B. and Friauf, J. B. (1930) Explosions in detonating gas mixtures. I. Calculation of rates of explosions in mixtures of hydrogen and oxygen
- and the influence of rare gases, J. Am. Chem. Soc., 52, 3905. 53. Berets, D. G., Greene, E. F. and Kistiakowsky, G. B. (1950) Gaseous detonations. I. Stationary waves in hydrogen-oxygen mixtures, J. Am. Chem. Soc., 72, 1080.
- 54. Edwards, D. H., Williams, G. T. and Breeze, J. C. (1959) Pressure and velocity measurements on detonation waves in hydrogen-oxygen mixtures, J. Fluid Mech., 6, 497.
- 55. Strchlow, R. A. and Crooker, A. J. (1974) The structure of marginal detonation waves, Acta Astronaut., 1, 303.
- 56. Gordon, W. E. (1949) Pressure Measurement in Gaseous Detonation by Means of Piezoelectric Gauges, 3rd Symp. (Int.) Comb., Williams and Wilkins, Baltimore, p. 579.
- 57. Brochet, G., Manson, N., Rouze, M. and Struck, W. (1963) Influence de la pression initiale sur la celerité des détonations stables dans melanges stocchiometriques propane — oxygene et ethylene — oxygene, Compt. Rendu Hebd. Sceances Acad. Sci., 257, 2412.
- 58. Duff, R. E., Knight, H. T. and Rink, J. P. (1958) Precision flash X-ray determination of density ratio in gaseous detonations, Phys. Fluids, 1, 393.
- 59. White, D. R. (1961) Turbulent structure of gaseous detonation, *Phys. Fluids*, 4, 465.
- 60. Fay, J. A. and Opel, G. (1958) Two-dimensional effects in gaseous detonation waves, J. Chem. Phys., 29, 955.
- 61. Edwards, D. H., Jones, T. G. and Price, B. (1963) Observations on oblique shock waves in gaseous detonations, J. Fluid Mech, 17, 21.
- 62. Wagner H. Gg. (1962) Recherches experimentales sur la structure de la zone de reaction dans les détonations de gaz, Colloque Int. du CNRS, No. 109, 235 (Paris).
- 63. Price, R. B. (1963) An Investigation of Detonation Waves in Hydrogen-Oxygen Mixtures, Ph. D. Thesis, Department of Physics, University College of Wales, Aberystwyth.
- 64. Voitsekhovskii, B. V., Mitrofanov, V. V. and Topchian, M. E. (1969) Investigation of the Structure of Detonation Waves in Gases, 12th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 829.
- 65. Strehlow, R. A., Liaugminas, R., Watson, R. H. Eyman, J. R. (1967) Transverse Wave Structures in Detonations, 11th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 683. 66. Strehlow, R. A., Maurer, R. E. and Rajan, S. (1970) Transverse waves in
- detonations. I. Spacing in the hydrogen oxygen system, AIAAJ, 7, 323.
- 67. Strehlow R. A. and Engel, C. D. (1970) Transverse waves in detonations. II. Structure and spacing in  $H_2 = O_2$ ,  $C_2H_2 = O_2$ ,  $C_2H_4O_2$  and  $CH_4 = O_2$  systems, AIAAJ, 7, 492.
- 68. Campbell, C. and Woodhead, W. (1926) The ignition of gases by an explosion wave. I. Cirbon monoxide and hydrogen mixtures, J. Chem. Soc., 3010.

- Bone, W. A. and Fraser, R. P. (1929) A photographic investigation of flame movements in carbonic oxide — oxygen explosions, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A228, 197.
- Bone, W. A. and Fraser, R. P. (1931) A photographic investigation of flame movements in gaseous explosions. VI. The phenomenon of spin in detonations, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A230, 373.
- Bone, W. A., Fraser, R. P. and Wheeler, W. H. (1936) A photographic investigation of flame movements in gaseous explosions. VII. The phenomenon of spin in detonation, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A235, 29.
- 72. Manson, N. (1946) Sur la structure des ondes explosives dites helicoidales dans les mélanges gazeux, Compt. Rendu Acad. Sci., 222, 46.
- Fay, J. A. (1952) A mechanical theory of spinning detonation, J. Chem. Phys., 20, 942.
- 74. Predvoditelev, A. J. (1959) Concerning Spin Detonation, 7th Symp. (Int.) Comb., Butterworths, London, p. 760.
- Martin, F. J. and White, D. R. (1959) The Formation and Structure of Gaseous Detonation Waves, 7th Symp. (Int.) Comb., Butterworths, London, p. 856.
- Duff, R. E. (1961) Investigation of spinning detonation and detonation stability, *Phys. Fluids*, 4, 1427.
- 77. Schott, G. L. (1965) Observations of the structure of spinning detonation waves, *Phys. Fluids*, 8, 850.
- Jones, H. (1976) The dynamics of spinning detonations, Proc. Roy. Soc., A348, 299.
- 79. Gordon, W. E., Mooradian, A. J. and Harper, S. A. (1959) Limit and Spin Effects in Hydrogen Oxygen Detonations, 7th Symp. (Int.) Comb., Butterworths, London, p. 752.
- Barthel, H. O. (1974) Predicted spacings in hydrogen oxygen argon detonations, *Phys. Fluids*, 17, 1547.
- 81. Munday, G., Ubbelohde, A. R. and Wood, I. F. (1968) Fluctuating detonation in gases, *Proc. Roy. Soc.*, A306, 171.
- 82. Митрофанов В. В., Субботин В. А., Топчиян М. Е. К измерению давления в поперечной волне. — ПМТФ, 1963, № 3, с. 45.
- Schultz-Grunow, F. (1978) The mechanism of spinning detonations, Int. J. Heat and Mass Trans., 21, 63.
   Manson, N., Brochet, C., Brossard, J. and Pujol, Y. (1963) Vibratory Phe-
- Manson, N., Brochet, C., Brossard, J. and Pujol, Y. (1963) Vibratory Phenomena and Instability of Self Sustained Detonations in Gases, 9th Symp. (Int.) Comb., Academic Press, New York, p. 461.
- 85. St Cloud, J. C., Guerraud, C., Brochet, C. and Manson, N. (1972) Quelques particularites des detonations très instables dans les melanges gazeux, Acta Astronautica, 17, 487.
- 86. Edwards, D. H. and Morgan, J. M. (1977) Instabilities in detonation waves near the limits of propagation, J. Phys. D., 10, 2377.
- 87. Urtiew, P. A. and Oppenheim, A. K. (1966) Experimental observations of the transition to detonation in an explosive gas, *Proc. Roy. Soc.*, A295, 13.
- 88. Strehlow, R. A. (1970) Multidimensional detonation wave structure, Acta Astronautica, 15, 345.
- Edwards, D. H., Thomas, G. O. and Nettleton, M. A. (1981) Diffraction of a Planar Detonation Wave in Various Fuel-Oxygen Mixtures at an Area Change, 'Gasdynamics of Detonations and Explosions', (eds J. R. Bowen, W. Mason, A. K. Oppenheim and R. I. Soloukhin) Prog. Astro. Aero., 75, 341.
- 90. Lundstrom, E. A. and Oppenheim, A. K. (1969) On the influence of nonsteadiness on the thickness of detonation waves, *Proc. Roy. Soc.*, A310, 759.
- 91. Liaugminas, R., Barthel, H. O. and Strehlow, R. A. (1973) Mach stem structure in exothermic systems, *Comb. and Flame*, 20, 19.

- Takai, R., Yoneda, R. and Hikita, T. (1975) Study of Detanation Wave Structure, 15th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 69.
   Duff, R. E. and Finger, M. (1965) Stability of a spherical detonation wave,
- Phys. Fluids, 8, 764.
- 94. Tarver, C. M. (1982) Chemical energy release in the cellular structure of gaseous detonation waves, *Comb. and Flame*, **46**, 135. 95. Strehlow, R. A. and Biller, J. R. (1969) On the strength of transverse waves
- in gaseous detonations, Comb. and Flame, 13, 577.
- 96. Vasiliev, A. A., Gavrilenco, T. P. and Topchian, M. E. (1972) On the Chapman — Jouguet surface in multi-headed gaseous detonations, Acta Astronautica, 17, 499.
- 97. Edwards, D. H., Jones, A. T. and Phillips, D. E. (1976) The location of the Chapman — Jouguet surface in a multiheaded detonation wave, J. Phys. D., 9, 1331.
- 98. Bull, D. C., Elsworth, J. E., Shuff, P. J. and Metcalfe, E. (1982) Detonation cell structures in fuel/air mixtures, Comb. and Flame, 45, 7.
- 99. Moen, I. O., Murray, S. B., Bjerketvedt, D., Rinnan, A., Knystautas, R. and Lee, J. H. (1983) Diffraction of Detonation from Tubes into a Large Fuel-Air Explosive Cloud, 19th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh,
- p. 635. 100. Westbrook, C. K. (1982) Chemical kinetics of hydrocarbon oxidation in gaseous detonations, Comb. and Flame, 46, 191.
- 101. Bull, D. C. (1979) Concentration limits to the initiation of unconfined detonation in fuel - air mixtures, Trans. Inst. Chem. Eng., 57, 219.
- 102. Atkinson, R., Bull, D. C. and Shuff, P. J. (1980) Initiation of spherical detonation in hydrogen/air, Comb. and Flame, 39, 287.
- 103. Westbrook, C. K. and Urtiew, P. A. (1983) Chemical Kinetic Prediction of Critical Parameters in Gaseous Detonations, 19th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 615.
- 104. Tarver, C. M. (1982) Chemical energy release in one-dimensional detonation waves in gaseous explosives, Comb. and Flame, 46, 111.
- 105. Nettleton, M. A. (1974) Influence of preflame reactions on combustion of hydrocarbons in shock-heated air, Fuel, 53, 99.
- 106. Erpenbeck, J. J. (1963) Structure and Stability of the Square Wave Deto-nation, 9th Symp. (int.) Comb., Academic Press, New York, p. 442.
- 107. Erpenbeck, J. J. (1964) Stability of idealised one-dimensional detonations, Phys. Fluids, 7, 684.
- 108. Erpenbeck, J. J. (1965) Stability of idealised one-reaction detonations of zero activation energy, Phys. Fluids, 8, 1192.
- 109. Erpenbeck, J. J. (1966) Detonation stability for disturbances of small transverse wavelength, Phys. Fluids, 9, 1293.
- 110. Barthel, H. O. (1972) On reaction zone shock front coupling in detonations, Phys. Fluids, 15, 43.
- 111. Chiu, K. W. and Lee, J. H. (1976) A simplified version of the Barthel model for transverse wave spacings in gaseous detonations, Comb. and Flame, 26, 353.
- 112. Nettleton, M. A. (1984) The Transition from Deflagration to Detonation in Confined Gaseous Mixtures: Effects of Flame Structure, Workshop on Gas Flame Structure, USSR Academy of Sciences, Siberian Division, Novosibirsk, p. 98 (in Russian).
- 113. Michels, H. J., Munday, G. and Ubbelohde, A. R. (1970) Detonation limits in mixtures of oxygen and homologous hydrocarbons, Proc. Roy. Soc., A319, 461.
- 114. Borisov, A. A., Kogarko, S. M. and Lyubimov, A. V. (1968) Ignition of fuel films behind shock waves in air and oxygen, Comb. and Flame, 12, 465.
- 115. Rae, D. (1971) Coal-dust explosions in large tubes. In Shock Tube Research

(eds J. L. Stollery, A. G. Gaydon and P. R. Owen), Chapman and Hall, London, p. 47.

- 116. Brochet, C. (1966) Contribution a l'etude des Detonations Instables dans les Melanges Gazeux, Thesis, Faculty of Science, Poitiers University.
- 117. Strehlow R. A. (1973) Unconfined Vapour Clouds An Overview, 14th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 1189.
- 118. Зельдович Я. Б., Когарко С. М., Симонов Н. И. Экспериментальное исследование сферической детонации. — ЖТФ, 1957, т. 86, вып. 8, с. 1744.
- 119. Bull, D. C., Elsworth, J. E., Hooper, G. and Quinn, C. P. (1976) A study of spherical detonation in mixtures of methane and oxygen diluted with nitrogen, J. Phys. D., 9, 1991.
- Bull, D. C., Elsworth, J. E. and Hooper, G. (1978) Initiation of spherical detonations in hydrocarbon air mixtures, *Acta Astronautica*, 5, 997.
   Kogarko, S. M., Adushkin, V. V. and Lyamin, A. C. (1966) An investigation of the production of the product of the constraint of the product of the constraint of the product of th
- of spherical detonations of gas mixtures, Int. Chem. Eng., 6, 393.
- 122. Knystautas, R. and Lee, J. H. (1976) On the effective energy for the direct initiation of gaseous detomations, Comb. and Flame, 27, 221.
- 123. Matsui, H. and Lee, J. H. (1976) Influence of electrode geometry and spacing on the critical energy for direct initiation of spherical gaseous detonations, Comb. and Flame, 27, 217.
- 124. Knystautas, R., Lee, J. H. and Guirao, C. M. (1982) The critical tube diameter for detonation failure in hydrocarbon — air mixtures, Comb. and
- Flame, 48, 63. 125. Edwards, D. H., Hooper, G. and Morgan, J. M. (1976) An experimental investigation of spherical detonations, Acta Astronautica, 3, 117.
- 126. Митрофанов В. В., Солоухин Р. И. О дифракции многофронтовой волны. — ДАН СССР, 1964, т. 159, № 5, с. 1003. 127. Soloukhin, R. I. and Ragland, K. W. (1969) Ignition processes in expanding
- detonations, Comb. and Flame, 13, 295. 128. Klimkin, V. F., Soloukhin, R. I. and Wolansky, P. (1973) Initial stages of
- a spherical detonation directly initiated by a laser spark, *Comb. and Flame*, 21, 111.
- 129. Cassutt, L. H. (1961) Experimental investigation of unconfined detonations in gaseous H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> mixtures, ARSJ, 31, 1122.
- 130. Freiwald, H. and Koch, H. W. (1963) Spherical Detonations of Acetylene Oxygen - Nitrogen Mixtures as a Function of Nature and Strength of Initiation, 9th Symp. (1nt.) Comb., Academic Press, New York, p. 275. 131. Benedick, W. B., Kennedy, J. D. and Morosin, B. (1970) Detonation limits
- of unconfined hydrocarbon air mixtures, Comb. and Flame, 15, 83.
- 132. Benedick, W. B. (1979) High explosive initiation of methane air detonations, Comb. and Flame, 35, 89.
- 133. Moen, I. O., Donato, M., Knystautas, R. and Lee, J. H. (1981) The Influence of Confinement on the Propagation of Detonations near the Detonability Limits, 18th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 1615.
- 134. Bretherick, L. (1979) Handbook of Reactive Chemical Hazards, Butterworths, London.
- 135. Miller, S. A. (1965) Acetylene, its Properties, Manufacture and Uses, Ernest Benn, London.
- 136. Miller, S. A. and Penny, E. (1960) Hazards in Handling Acetylene in Chemical Processes, Particularly under Pressure, Symp. Chem. Proc. Hazards, Inst. Chem. Eng., London, p. 87.
- 137. Penny, E. (1956) The velocity of detonation in compressed acetylene. Disc. Far. Soc., No. 22, 156.
- 138. Mayes, H. A. (1956) (A comment on [137]) Disc. Far. Soc., No. 22, 213.
- 139. Getzinger, R. W., Bowen, J. R., Oppenheim, A. K. and Boudart, M. (1965) Steady Detonations in Gaseous Ozone, 10th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 779.

- 140. Campbell, G. A. and Rutledge, P. V. (1972) Detonation of Hydrogen Peroxide Vapour, Inst. Chem. Eng. Symp. Series No. 33, Inst. Chem. Eng., London, p. 37.
- 141. Anon (1960) Acetylene Transmission for Chemical Synthesis, International Acetylene Association, New York.
- 142. Paillard, C., Dupre, G. and Combourieu, J. (1973) Etude de la detonation de composes endothermiques gazeux. I. Celerités de detonation de l'azoture de chlore dans des tubes cylindriques. Limites de detonation de l'azoture de
- chlore et de l'azoture d'hydrogene, J. Chem. Phys., 70, 811. 143. Paillard, C., Dupre, G., Lisbet, R., Combourieu, J., Fokeev, V. P. and Gvozdeva, L. G. (1979) A study of hydrogen azide detonation with heat transfer at the wall, Acta Astronautica, 6, 227.
- 144. Paillard, C., Dupre, G. and Combourieu, J. (1974) Etude de la detonation de composés endothermiques gazeus. II. Propagation et conditions critiques d'extinction dans des tubes capillaires de la flamme de decomposition de l'azoture de chlore gaseux pur ou dilué, J. Chem. Phys., 71, 175. 145. Dupre, G., Paillard, C. and Combourieu, J. (1971) Chaleur de decomposi-
- tion et limites d'inflammabilitie de l'azoture de brome, Compt. Rendu Acad. Sci., 273, 445.
- 146. Laffitte, P., Combourieu, J., Hajal, J., Ben-Caid, M. and Moreau, R. (1967) Characteristics of Chlorine Dioxide Decomposition Flames at Reduced Pressures, 11th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 941.
- 147. Ribovich, J., Murphy, J. and Watson, R. (1975/1977) Detonation studies with nitric oxide, nitrous oxide, nitrogen tetroxide, carbon monoxide and ethylene, J. Haz. Mat., 1, 275.
- 148. Steacie, E. W. R. (1931) The thermal decomposition of diazomethane. J. Phys. Chem., 35, 1493. 149. Courtney, W. G., Clark, W. J. and Slough, C. M. (1962) Ignition of ethylene
- oxide vapour, ARSJ, 32, 1530.
- 150. Bajpai, S. N. (1980) Flammability of ethylene oxide in steriliser operations, Loss Prevention, 13, 119, A.I.Ch.E., New York. 151. Pesetsky, B., Cawse, J. N. and Wyn, W. T. (1980) Liquid phase decompo-
- sition of ethylene oxide, Loss Prevention, 13, 123, A.I.Ch.E., New York.
- 152. Pesetsky, B. and Best, R. D. (1980) Methane requirements for ethylene oxide handling and storage, Loss Prevention, 13, 132, A.I.Ch.E., New York.
- 153. Griffiths, J. F. and Perche, A. (1981) The Spontaneous Decomposition, Oxidation and Ignition of Ethylene Oxide under Rapid Compression, 18th Sump. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 893.
- 154. Jarvis, H. C. (1971) Butadiene explosion at Texas City-1, Loss Prevention, 5, 57, A.I.Ch.E., New York. 155. Freeman, R. H. and McCready, M. P. (1971) Butadiene explosion at Texas
- City-2, Loss Prevention, 5, 61, A.I.Ch.E., New York.
- 156. Keister R. G., Pesetsky, B. I. and Clark, S. W. (1971) Butadiene explosion at Texas City-3, Loss Prevention, 5, 67, A.I.Ch.E., New York.
- 157. Kinney, C. R. and Slysh, R. S. (1960) On the Mechanism of Carbonisation of Benzene, Acetylene and Diacetylene at 1200 °C, Proc. 4th Conf. Carbon, Pergamon Press, Oxford, p. 301. 158. Hou, K. C. and Anderson, R. C. (1963) Comparative studies of pyrolysis
- of acetylene, vinylacetylene and diacetylene, J. Phys. Chem., 67, 1579.
- 159. Zabetakis, M. G. (1965) Flammability characteristics of combustible gases and vapours, USBM Bull 627.
- 160. Breton, J. (1936) Recherches sur la Detonation des Melanges Gazeux, Theses Faculte des Sciences, Univ. Nancy.
- 161. Craven, A. D. and Greig, T. R. (1968) The development of detonation over-pressures in pipelines, J. Chem. E. Symp. Series No. 25, 41, Inst. Chem. Eng., London.

- 162. Dixon, H. B. (1893) The rate of explosion in gases, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A184, 97.
- 163. Munday, G., Ubbelohde, A. R. and Wood, I. F. (1968) Marginal detonation in cyanogen — oxygen mixtures, *Proc. Roy. Soc.*, A306, 179.
- 164. Kistiakowsky, G. B., Knight, H. T. and Malin, M. E. (1952) Gaseous detonations. III. Dissociation energies of nitrogen and carbon monoxide, J. Chem. Phys., 20, 876.
- 165. Miles, J. E. P., Munday, G. and Ubbelohde, A. R. (1966) Condensation effects in the detonation of tetramethyl silane, *Proc. Roy. Soc.*, A291, 167.
- 166. Carlson, G. A. (1973) Spherical detonations in gas oxygen mixtures, Comb. and Flame, 21, 383.
- 167. Nettleton, M. A. (1980). Detonation and flammability limits of gases in confined and unconfined situations, *Fire Prev. Sci. and Tech.* No. 23, 29.
- 168. Nettleton, M. A. (1980) Comments on 'Concentration Limits to the Initiation of Unconfined Detonation in Fuel — Air Mixtures' (D. C. Bull), Trans. J. Chem. E., 58, 281.
- 169. Соколик А. С., Щелкин К. И. Детонация в газовых смесях. ЖТФ, 1934, т. 5, вып. 10, с. 1459.
- 170. Lee, J. H., Knystautas, R., Guirao, C., Bekesy, A. and Sabbagh, S. (1972) On the instability of H<sub>2</sub>—Cl<sub>2</sub> detonations, *Comb. and Flame*, 18, 321.
  171. Levin, V. A., Chernyi, G. G., Teodorczyk, A., Wolanski, P. and Wojcicki, S.
- 171. Levin, V. A., Chernyi, G. G., Teodorczyk, A., Wolanski, P. and Wojcicki, S. (1978) The initiation of a detonation process in H<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub> mixture, Arch. Term. Span., 9, 613.
- 172. Bollinger, L. É., Laughrey, J. A. and Edse, R. (1962) Experimental detonation velocities and induction distances in hydrogen — nitrous oxide mixture, *ARSJ*, 32, 81.
- 173. Coward, H. F. and Jones, G. W. (1952) Limits of flammability of gases and vapours, USBM Bull. 503.
- 174. Sargent, H. B. (1957) How to design a hazard-free system, *Chem. Eng.*, 64, 250.
- 175. Nettleton, M. A. (1960) Some Aspects of the Pyrolysis of Acetylene, PhD Thesis, University of London.
- 176. Gray, P. and Waddington, T. C. (1956) Thermochemistry and reactivity of oxides. I. Thermochemistry of the inorganic oxides, *Proc. Roy. Soc.*, A235, 106.
- 177. Bollinger, L. E., Fong, M. C. and Edse, R. (1961) Experimental measurements and theoretical analysis of detonation induction distance, *ARSJ*, 31, 588.
- 178. Miles, J. E. P., Munday, G. and Ubbelohde, A. R. (1962) Effects of additives on marginal detonations in gases, *Proc. Roy. Soc.*, A269, 165.
- 179. Munday, G., Ubbelohde, A. R. and Wood, I. F. (1968) Dual detonation regimes in hydrogen—oxygen and deuterium—oxygen mixtures, *Proc. Roy. Soc.*, A306, 159.
- 180. Munday, G., Ubbelohde, A. R. and Wood, I. F. (1968) Mass effects in detonation limits, Proc. Roy. Soc., A303, 397.
- 181. Rae, D. and Thompson, W. (1979) Experiments on prevention and suppression of coal-dust explosions by bromochlorodifluoromethane and prevention by carbon tetrachloride, *Comb. and Flame*, **35**, **131**.
- 182. Nettleton, M. A. and Stirling, R. (1974) The influence of additives on the burning of clouds of coal particles in shocked gases, *Comb. and Flame*, 22, 407.
- 183. Jones, G. W., Kennedy, R. E. and Spolan, I. (1948) Effects of hydrocarbons and other gases on the explosibility of acetylene, USBM Report 4196.
- 184. Burgoyne, J. H. and Cohen, L. (1954) The effect of drop size on flame propagation in liquid aerosols, *Proc. Roy. Soc.*, A225, 375.
- 185. Bull, D. C., McLeod, M. A. and Mizner, G. A. (1981) Detonation of uncon-

fined fuel aerosols, 'Gasdynamics of Detonations and Explosions' (eds J. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim and R. I. Soloukhin), Prog. Astro. and Aero., 75, 61.

- 186. Cramer, F. B. (1963) The Onset of Detonation in a Droplet Combustion Field, 9th Symp. (1nt.) Comb., Academic Press, New York, p. 482.
- 187. Nicholls, J. A., Dabora, E. K. and Ragland, K. W. (1966) A study of heterogeneous detonations, Acta Astronautica, 12, 9.
- 188. Ragland, K. W., Nicholls, J. A. and Dabora, E. K. (1968) Observed structure of spray detonations, *Phys. Fluids*, 11, 2377. 189. Nicholls, J. A., Dabora, E. K. and Ragland, K. W. (1969) Drop-size Effects
- in Spray Detonations, 12th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 19.
- 190. Bowen, J. R., Ragland, K. W., Steffes, F. J. and Loflin, T. C. (1971) Heterogeneous Detonations Supported by Fuel Fogs and Films, 13th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 1131.
- Ragland, K. W. and Garcia, C. F. (1972) Ignition delay measurements in two-phase detonations, *Comb. and Flame*, 18, 53.
   Pierce, T. H. and Nicholls, J. A. (1973) Time Variation in the Reaction
- Zone Structure of Two-phase Spray Detonations, 14th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 1277.
- 193. Fry, R. S. and Nicholls, J. A. (1974) Blast initiation and propagation of cylindrical detonations in MAPP air mixtures, *AIAAJ*, 12, 1703.
- 194. Bar-or, R., Sichel, M. and Nicholls, J. A. (1981) The Propagation of Cylind-rical Detonations in Monodisperse Sprays, 18th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 1599.
- 195. Fry, R. S. and Nicholls, J. A. (1975) Blastwave initiation of Gaseous and Heterogeneous Cylindrical Detonation Waves, 15th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 43.
- 196. Nettleton, M. A. (1977) Shock-wave chemistry in dusty gases and fogs. a review, Comb. and Flame, 28, 3.
- Investigation of the detonation of aluminium 197. Strauss, W. A. (1968) powder - oxygen mixtures, AIAAJ, 6, 1753.
- 198. Tulis, A. J. (1980) On the Detonation of Unconfined Aluminium Particles Dispersed in Air, 'Shock Tubes and Waves', Proc. 12th Int. Symp. Shock Tubes and Waves (eds A. Lifshitz and J. Rom), Magnes Press, Jerusalem.
- 199. Tulis, A. J. and Selman, R. (1983) Detonation Tube Studies of the Aluminium Particles, 19th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 655. 200. Nettleton, M. A. and Stirling, R. (1973) Detonations in suspensions of coal
- dust in oxygen, Comb. and Flame, 21, 307.
- 201. Kauffman, C. W. and Nicholls, J. A. (1982) Dust explosion research at University of Michigan 'Fuel Air Explosions', Proc. Int. Conf. on Fuel Air Explosions, University of Waterloo Press, Canada, p. 623.
- 202. Kimber, G. M. and Gray, M. D. (1967) Rapid devolatilisation of small coal particles, *Comb. and Flame*, **11**, 360. 203. Zalesinski, M. (1980) Private Communication.
- 204. Wolanski, P. (1981) Problems of Dust Explosions, 1st Spec. Meet. (Int.) Comb. Inst., French Section, Comb. Inst., Paris, p. 497.
- 205. Lesnyak, S. A. and Slutskii, V. G. (1977) Theory of propagation limits of heterogeneous (gas-film) detonation, Comb. Explos. and Shock Waves, 13, 626.
- 206. Terao, K. (1977) Explosion limits of hydrogen oxygen mixture as a stochastic phenomenon, Jap. J. App. Phys., 16, 29.
- 207. Terao, K. and Sawada, R. (1979) Stochastic aspect of the transition to detonation, Jap. J. App. Phys., 18, 1463.
- 208. Fay, J. A. (1953 Some Experiments on the Initiation of Detonation in  $2H_2+O_2$  Mixtures by Uniform Shock Waves, 4th Symp. (Int.) Comb., Williams and Wilkins, Baltimore, p. 501.

- 209. Steinberg, M. and Kaskan, W. (1955) The Ignition of Combustible Mixtures by Shock Waves, 5th Symp. (Int.) Comb., Reinhold Publishing Corporation, New York, p. 664.
- 210. Strehlow, R. A. and Cohen, A. (1960) Shock-initiated detonations, *Phys. Fluids*, 3, 319.
- 211. Strehlow, R. A. and Cohen, A. (1962) Initiation of detonation, *Phys. Fluids*, 5, 97.
- 212. Strehlow, R. A. and Dyner, H. B. (1963) One-dimensional detonation initiation, AIAAJ, 1, 591.
- 213. Gilbert, R. B. and Strehlow, R. A. (1966) Theory of detonation initiation behind reflected shock waves, *AIAAJ*, 4, 1777.
- Kling, R. and Maman, A. (1961) Detonation in Shock-Wave Ignited Kerosene-Air Mixture, 8th Symp. (Int.) Comb., Williams and Wilkins, Baltimore, p. 1096.
- p. 1096.
  215. Zaitsev, S. G. and Soloukhin, R. I. (1962) Study of Combustion of an Adiabatically-heated Gas Mixture, 8th Symp. (Int.) Comb., Williams and Wilkins, Baltimore, p. 344.
- 216. Солоухин Р. И. Детонация в газе, нагретом ударными волнами. ПМТФ, 1964, № 4, с. 42.
- 217. Солоухин Р. И. Детонационные волны в газах. УФН, 1963, т. 80, вып. 4, с. 525.
- 218. Edwards, D. H., Thomas, G. O. and Williams, T. L. (1981) Initiation of detonation by steady planar incident shock waves, *Comb. and Flame*, 43, 187.
- 219. Зайцев С. Г., Солоухин Р. И. К вопросу о воспламенении адиабатически нагретой газовой смеси. ДАН СССР, 1958, т. 122, 1039.
- 220. Oran, E. S. and Kailasanath, K. (1983) Ignition of flamelets behind incident shock waves and the transition to detonation, *NRL Report* 5030, Naval Research Laboratory, Washington DC.
- 221. Bradley, J. N., Capey, W. D. and Farajii, F. (1980) The Effect of Reaction Exothermicity on Shock Propagation, Shock Tubes and Waves', Proc. 12th Int. Symp. on Shock Tubes and Waves (eds A. Lifshitz and J. Rom), Magnes Press, Jerusalem.
- 222. Urtiew, P. A. and Oppenheim, A. K. (1968) Transverse flame—shock interactions in an explosive gas, *Proc. Roy. Soc.*, A304, 379.
- 223. Inomata, T. and Suzuki, M. (1977) The transition from deflagration in ethylene oxygen systems, Bull. Chem. Soc. Jap., 50, 2247.
- 224. Wojcicki S. and Zalesinski, M. (1973) The Mechanism of Transition from Combustion to Detonation in a Mixture of Coal Dust and Gaseous Oxidiser, 'Recent Developments in Shock Tube Research', Proc. 9th Int. Shock Tube Symp. (eds D. Bershader and W. Griffith), Stanford University Press, p. 821.
- p. 821.
  225. Zalesinski, M. and Wojcicki, S. (1981) Generation of Detonations by Twostage Burning, 'Gasdynamics of Detonations and Explosions' (eds J. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim and R. I.Soloukhin), Prog. Astro. Aero., 75, 439.
- 226. Zalesinski, M., Kusmierz, A., Teodorczyk, A. and Wojcicki, S. (1981) The Models of Transition from Combustion in a Coal Dust and Oxygen Mixture, *1st Spec. Meet. (Int.), Comb. Inst.*, French Section, Comb. Inst., Paris, p. 503.
- 227. Oran, E. S., Boris, J. P., Young, T. R., Fritts, M. J., Picone, M. J. and Fyfe, D. (1982) Numerical simulations of fuel — air explosions: current methods and capabilities, 'Fuel — Air Explosions', Proc. Int. Conf. on Fuel — Air Explosions, University of Waterloo Press, Canada, p. 447.
- 228. Hasson, A., Avinor, M. and Burcat, A. (1983) Transition from deflagration to detonation, spark ignition and detonation characteristics of ethylene oxygen mixtures in a tube, *Comb. and Flame*, 49, 13.

- 229. Lee, J. H., Knystautas, R. and Guirao, C. M. (1975) Critical Power Density for Direct Initiation of Unconfined Gaseous Detonations, 15th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 53.
- 230. Nettleton, M. A. (1975) Explosions due to faults in electrical equipment, *Elec. Rev.*, 197, 116
- 231. Nettleton, M. A. (1984) The generation of blast-waves from confined electrical discharges, *IEE Proc.*, 131, 96.
- 232. Carlson, G. A. (1971) Generation of maximum shock wave pressures by exploding wires, J. App. Phys., 42, 2155.
- 233. Strachan, D. B. (1979) Categorising exploding-wires for use in detonation studies, *Comb. and Flame*, **36**, 305.
- Zalesinski, M., Kalbarczyk, M. and Wojcicki, S. (1973) Investigation into the explosion mechanism of coal dust with gaseous oxidiser, *Arch. Proc. Span.*, 4, 199.
- 235. Daiber, J. W. and Thompson, H. M. (1967) Laser-driven detonation waves in gases, *Phys. Fluids*, **10**, 1162.
- 236. Lee, J. H. and Knystautas, R. (1969) Laser spark ignition of chemically reactive gases, AIAAJ, 7, 312.
- 237. Benedick, W. B. (1982) Review of large scale fuel air explosion tests and techniques, 'Fuel Air Explosions', Proc. Int. Conf. on Fuel Air Explosions, University of Waterloo Press, Canada, p. 507.
- 238. Hikita, T. (1975) Experimental Results of Explosions and Fires of Liquid Ethylene Facilities, Safety Information Centre, Institution for Safety of High Pressure Gas Engineering, Tokyo.
- 239. Kirk-Othmer (1980) Encyclopedia of Chemical Technology, 9, John Wiley and Sons, London.
- 240. Baker, W. E. (1973) Explosions in Air, University of Texas Press, London.
- 241. Funk, J. W., Murray, S. B., Ward, S. and Moen, I. O. (1982) A brief description of the DRES fuel air explosives testing facility and current research program, 'Fuel Air Explosions', Proc. Int. Conf. on Fuel Air Explosions, University of Waterloo Press, Canada, 565.
- 242. Manson, N. and Ferrie, F. (1953) Contribution to Study of Spherical Detonation Waves, 4th Symp. (Int.), Comb., Williams and Wilkins, Baltimore, p. 486.
- 243. Desbordes, D. (1973) Celerite de Propagation des Detonations Spheriques Divergentes dans les Melanges Gazeux, Theses di 3ème Cycle, Poitiers.
- 244. Lee, J. H. and Ramamurthi, K. (1976) On the concept of the critical size of a detonation kernel, *Comb. and Flame*, 27, 331.
- 245. Edwards, D. H., Hooper, G., Morgan, J. M. and Thomas, G. O. (1978) The quasisteady regime in critically-initiated detonation waves, J. Phys. D, 11, 2103.
- 246. Kekez, M. M. and Savic, P. (1974) A hypersonic interpretation of the development of the spark channel in gases, J. Phys. D, 7, 620.
- 247. Kekez, M. M. and Savic, P. (1980) Subnanosecond schlieren study of the spark channel tip: part 1, 6th Int. Conf. Gas Discharges, IEE, London, p. 221.
- 248. Gerber, N. and Bartos, J. M. (1974) Strong spherical blast waves in a dustladen gas, AIAAJ, 12, 120.
- 249. Sichel, M. (1977) A simple analysis of the blast initiation of detonations, Acta Astronautica, 4, 409.
- 250. Burgess, D. S. and Zabetakis, M. G. (1973) Detonation of a Flammable Cloud Following a Propane Pipeline Break, USBM Report. Investigation 7752.
- 251. Clancey, V. J. (1975) The Phenomenology of Vapour Explosions in Free Space, 2nd Europ. Symp. Comb., French Section, Comb. Inst., Paris, p. 238.
- 252. Strehlow, R. A., Luckritz, R. T., Adamczyk, A. A. and Shimpi, S. A. (1979) The blast wave generated by spherical flames, *Comb. and Flame*, 35, 297.

- 253. Moore, S. R. and Weinberg, F. J. (1981) High propagation rates of explosions in large volumes of gaseous mixtures, *Nature*, **290** (5801), 39.
- 254. Moore, S. R. and Weinberg, F. J. (1981) On the Role of Radiation in the Propagation of Unconfined Vapour Cloud Explosions, *1st Spec. Meeting* (*Int.*) Comb. Inst., French Section, Comb. Inst., Paris, p. 301.
- 255. Moore, S. R. and Weinberg, F. J. (1983) A study of the role of radiative ignition in the propagation of large explosions, *Proc. Roy. Soc.*, A385, 373.
- 256. Bray, K. N. C., Libby, P. A., Masuya, G. and Moss, J. B. (1981) Turbulence production in premixed turbulent flames, *Comb. Sci. and Tech.*, 25, 127.
- 257. Bray, K. N. C. and Moss, J. B. (1981) Spontaneous Acceleration of Unconfined Flames, *1st Spec. Meeting (Int.) Comb. Inst.*, French Section, Comb. Inst., Paris, p. 7.
- 258. Urtiew, P. A. and Tarver, C. M. (1981) Effects of the cellular structure on the behaviour of gaseous detonation waves in transient conditions, 'Gasdynamics of Detonations and Explosions' (eds J. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim and R. I. Soloukhin) Prog. Astr. and Aero., 75, 370.
- 259. Matsui, H. and Lee, J. H. (1979) On the Measure of the Relative Detonation Hazards of Gaseous Fuel — Oxygen and Air Mixtures, 17th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 1269.
- 260. Ballal, D. R. and Lefebvre, A. H. (1975) The Influence of Flow Parameters on Minimum Ignition Energy and Quenching Distance, 15th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 1473.
- 261. Ballal, D. R. and Lefebvre, A. H. (1977) Ignition and flame quenching in flowing gaseous mixtures, *Proc. Roy. Soc.*, A357, 163.
- 262. Ballal, D. R. and Lefebvre, A. H. (1978) Ignition and flame quenching of quiescent fuel mists, *Proc. Roy. Soc.*, A364, 277.
- 263. Ballal, D. R. and Lefebvre, A. H. (1979) Ignition and flame quenching of flowing heterogeneous fuel air mixtures, *Comb. and Flame*, **35**, 155.
- 264. Ballal, D. R. and Lefebvre, A. H. (1981) A General Model of Spark Ignition for Gaseous and Liquid Fuel — Air Mixtures, 18th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 1737.
- Comb. Inst., Pittsburgh, p. 1737.
  265. Ballal, D. R. (1983) Further studies on the ignition and flame quenching of quiescent dust clouds, *Proc. Roy. Soc.*, A385, 1.
- Rose, H. E. and Priede, T. (1959) Ignition Phenomena in Hydrogen Air Mixtures, 7th Symp. (Int.) Comb., Butterworths, London, p. 436.
   Rose, H. E. and Priede, T. (1959) An Investigation of the Characteristics
- 267. Rose, H. E. and Priede, T. (1959) An Investigation of the Characteristics of Spark Discharges as Employed in Ignition Experiments, 7th Symp. (Int.) Comb., Butterworths, London, p. 454.
- 268. Abdel-Gayed, R. G. and Bradley, D. (1981) A two-eddy theory of premixed turbulent flame propagation, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A301, 1.
- 269. Jahn, G. (1934) Der Zundvorgang in Gasgemischen, Oldenbourg, Berlin.
- 270. Ballal, D. R. (1983) Flame propagation through dust clouds of carbon, coal, aluminium and magnesium in an environment of zero gravity, *Proc. Roy. Soc.*, A385, 21.
- 271. Andrews, G. E. and Bradley, D. (1972) Determination of burning velocities: a critical review, *Comb. and Flame*, 18, 133.
- 272. Nettleton, M. A. and Stirling, R. (1967) The ignition of clouds of particles in shock-heated oxygen, *Proc. Roy. Soc.*, A300, 62.
- 273. Nettleton, M. A. and Stirling, R. (1971) The combustion of clouds of coal particles in shock-heated mixtures of oxygen and nitrogen, *Proc. Roy. Soc.*, A322, 207.
- 274. Bollinger, L. E. (1964) Experimental detonation velocities and induction distances in hydrogen air mixtures, *AIAAJ*, 2, 131.
- 275. Steen, H. and Schampel, K. (1983) Experimental Investigations on the Run-up Distance of Gaseous Detonations in Large Pipes, 4th Int. Symp.

Loss Prevention and Safety Promotion Process Industries, III, E23, Inst. Chem. Eng., Rugby. 276. Nettleton, M. A. (1973) Flame Acceleration in Particulate Suspensions —

- a Method of Assessing the Vulnerability of Pipelines, Comb. Inst. Europ. Symp., Academic Press, New York, p. 372.
- 277. Jones, H. (1958) Accelerated flames and detonations in gases, Proc. Roy. Soc., A248, 333.
- 278. Nettleton, M. A. (1975) Shock-waves in dust/droplet suspensions with particular reference to the initiation of a detonation, Arch. Term. Span., 6, 457.
- 279. Pawel, D., van Tiggelen, P. J., Vasatko, H. and Wagner, H. Gg. (1970) Initiation of detonation in various gas mixtures, Comb. and Flame, 15, 173.
- 280. Ginsburgh, I. and Bulkley, W. L. (1963) Hydrocarbon air detonations: industrial aspects, Chem. Eng. Prog., 59, 82.
- 281. Jost, W. (1946) Explosion and Combustion Processes in Gases, McGraw-Hill, New York (Quoting unpublished work by Lafitte and Dumanois).
- 282. Laffitte, P. (1928) Influence of temperature on the formation of explosive waves, Compt. Rendu, 186, 951.
- 283. Baumann, W., Urtiew, P. A. and Oppenheim, A. K. (1961) On the influence of tube diameter on the development of gaseous detonation, Zeitschrift fur Elektrochemie, 65, 895.
- 284. Laffitte, P. (1923) On the formation of an explosive wave, Compt. Rend., 176, 1392.
- 285. Hattwig, M. (1980) Detonationanlaufstreecken von Gasgemeschen in Rohren grossen Durchmessers, Amts. Mitteilungsblatt der Budenstalt fur Materialprufung (BAM), 10, 274. 286. Bartknecht, W. (1971) Brenngas und Staubexplosionen Forschungsbericht,
- F49 der Bundesinstitut fur Arbeitsschutz.
- 287. Glass, I. I. and Hall, J. G. (1959) Handbook of Supersonic Aerodynamics, Sect. 18, Shock Tubes, Bureau of Naval Weapons, Washington, DC.
- 288. Egerton, A. and Gates, S. F. (1927) On detonation of acetylene and of pentane, Proc. Roy. Soc., A114, 137.
- Moen, I. O., Donato, M., Knystautas, R. and Lee, J. H. (1980) Flame acceleration due to turbulence produced by obstacles, *Comb. and Flame*, 39, 21.
   Moen, I. O., Donato, M., Knystautas, R. and Lee, J. H. (1981) Turbulent
- flame propagation and acceleration in the presence of obstacles, 'Gasdynamics of Detonation and Explosions' (eds J. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim and R. I. Soloukhin), Prog. Astro. and Aero., 75, 33.
- 291. Chan, C., Moen, I. O. and Lee, J. H. (1983) Influence of confinement on flame acceleration due to repeated obstacles, Comb. and Flame, 49, 27.
- 292. Fitt, J. S. (1981) Pressure piling: a problem for the process engineer, Chem. Eng. No. 368, 237.
- 293. Heinrich, H-J. (1974) Zum ablaufgasexplosionen in mit rohrleitungen verbundenen behaltern, BAM Berichte No. 28, Der Budenstalt fur Materialprufung.
- 294. Sloan, S. A. and Nettleton, M. A. (1975) A model for the axial decay of a shock wave in a large and abrupt area change, J. Fluid Mech., 71, 769.
- 295. Sloan, S. A. and Nettleton, M. A. (1978) A model for the decay of a wall shock in a large abrupt area change, J. Fluid Mech., 88, 259.
- 296. Edwards, D. H., Thomas, G. O. and Nettleton, M. A. (1983) The diffraction of detonation waves in channels with 90° bends, Arch. Comb., 3, 65.
- 297. Bazhenova, T. V., Gvozdeva, L. G. and Nettleton, M. A. (1984) Unsteady interactions of shock waves, Prog. Aero. Sci., 21, 249.
- 298. Chester, W. (1954) The quasi-cylindrical shock tube, Phil. Mag., 45, 1293.
- 299. Chisnell, R. F. (1957) The motion of a shock wave in a channel with applications to cylindrical and spherical shock waves, J. Fluid Mech., 2, 286.

- 300. Уизем Дж. Линейные и нелинейные волны. Пер. с англ. М.: Мир, 1977.
- 301. Липман Г., Рошко А. Элементы газовой динамики. Пер. с англ. М.: И.Л, 1960.
- 302. Libouton, J-C., Dormal, M. and van Tiggelen, P. J. (1981) Reinitiation processes at the end of the detonation cell, 'Gasdynamics of Detonations and Explosions' (eds J. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim and R. I. Soloukhin), Prog. Astro. and Aero., 75, 358.
- Важенова Т. В., Гвоздева Л. Г., Лобастов Ю. С., Набоко И. М., Предводителева С. А. Ударные волны в реальных газах. — М.: Наука, 1968.
   Gvozdeva, L. G., Bazhenova, T. V., Predvoditeleva, O. A. and Fokeev, V. P.
- Gvozdeva, L. G., Bazhenova, T. V., Predvoditeleva, O. A. and Fokeev, V. P. (1969) Mach reflection of shock waves in real gases, Acta Astronautica, 14, 503.
- 305. White, D. R. and Cary, K. H. (1963) Structure of gaseous detonation. II. Generation of laminar detonation, *Phys. Fluids*, 6, 749.
- 306. Lee, J. H., Knystautas, R. and Lee, B. H. K. (1965) Structure of gaseous detonations in a convergent-divergent channel, *AIAAJ*, 3, 1786.
- 307. Strehlow, R. A., Adamczyk, A. A. and Stiles, R. J. (1972) Transient studies of detonation waves, *Acta Astronautica*, 17, 509.
- 308. Lee, J-H. and Glass, I. I. (1983) Pseudo-stationary oblique-shock-wave reflections in frozen and equilibrium air, *Prog. Aero. Sci.*, 21, 33.
- Jones, T. G. and Vlases, G. C. (1967) Pressure probes for research in plasma dynamics and detonation, Rev. Sci. Instr., 38, 1038.
   Walker, J. R. (1983) Confined Flame Propagation and Detonation Reflec-
- 310. Walker, J. R. (1983) Confined Flame Propagation and Detonation Reflection, Ph.D. Thesis, Department of Physics, University College of Wales, Aberystwyth.
- 311. Brabbs, T. A., Zlatarich, S. A. and Belles, F. E. (1960) Limitations of the reflected shock technique for studying fast chemical reactions, J. Chem. Phys., 33, 307.
- 312. Баум Ф. А., Станюкович К. П., Шехтер Б. М. Физика взрыва. М.: Гос. изд-во физ.-мат. литер., 1959.
- 313. Станюкович К. П. Неустановившиеся движения сплошной среды. М.: ГИТТЛ, 1955.
- 314. Гвоздева Л. Г. Дифракция детонационных волн. В кн.: Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур. — М.: Изд-во АН СССР, 1968.
- 315. Денисов Ю. Н. Столкновение со стенкой волн одномерной газовой детонации с большим и пренебрежимо малым периодом индукции воспламенения. — ПМТФ, 1966, № 2, с. 96.
- 316. Makomaski, A. H. (1967) Normal reflection of a plane gaseous detonation wave in a tube, NRC Mech. Eng. Dept. Rept. MT-58.
- 317. Dremin, A. N. and Trofimov, V. S. (1965) On the Nature of the Critical Diameter, 10th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 893.
- 318. Щелкин К. И. Два случая неустойчивого горения. ЖЭТФ, 1959, т. 36, вып. 2, с. 600.
- 319. Hide, R. and Millar, W. (1956) A Preliminary Investigation of Shocks in a Curved Channel, AERE, GP/R (1918).
- 320. Edwards, D. H., Fearnley, P. and Nettleton, M. A. (1983) Shock diffraction in channels with 90° bends, J. Fluid Mech., 132, 257.
- 321. Fearnley, P. and Nettleton, M. A. (1983) Pressures Generated by Blast Waves in Channels with 90° Bends, 4th Int. Symp. Loss Prevention and Safety Promotion Process Industries, 3, E34, Inst. Chem. Eng., Rugby.
- 322. Dadone, A., Pandolfi, M. and Tamanini, F. (1971) Shock waves propagating in a straight duct with a side branch, Shock Tube Research' (eds J. L. Stollery, A. G. Gaydon and P. R. Owen), *Proc. 8th Int. Shock Tube Symp.*, Chapman and Hall, London, p. 17.

- 323. Sloan, S. A. and Nettleton, M. A. (1971) The propagation of weak shock waves through junctions, 'Shock Tube Research' (eds J. L. Stollery, A. G. Gaydon and P. R. Owen), Proc. 8th Int. Shock Tube Symp., Chapman and Hall, London, p. 18.
- 324. Nettleton, M. A. (1973) Shock attenuation in a 'gradual' area expansion, J. Fluid Mech., 60, 209.
- 325. Edwards, D. H., Fearnley, P., Thomas, G. O. and Nettleton, M. A. (1981) Shocks and Detonations in Channels with 90° Bends, 1st Spec. Meeting (Int.) Comb. Inst., French Section, Comb. Inst., p. 431.
- 326. Ubbelohde, A. R. (1953) The Possibility of Weak Detonation Waves, 4th Symp. (Int.) Comb., Williams and Wilkins, Baltimore, p. 464.
- 327. Sommers, W. P. (1961) Gaseous detonation wave interactions with nonrigid boundaries, ARSJ, 31, 1780. 328. Войцеховский Б. К. О спиновой детонации. — ДАН СССР, 1959, т. 129,
- c. 1254.
- 329. Dabora, E. K., Nicholls, J. A. and Morrison, R. B. (1965) The Influence of a Compressible Boundary Layer on the Propagation of Gaseous Detonations, 10th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 817.
- 330. Adams, T. G. (1978) Do weak detonations exist? AIAAJ, 16, 1035.
- 331. Williams, F. A. (1976) Quenching thickness for detonations, Comb. and Flame, 26, 403.
- 332. Hinckley, W. M. and Yang, J. C. S. (1975) Analysis of rigid polyurethane foam as a shock mitigator, Exper. Mech., 15, 1.
- 333. Mooradian, A.J. and Gordon, W. E. (1951) Gaseous detonation. I. Initiation of detonation, J. Chem. Phys., 19, 1166.
- 334. Гвоздева Л. Г. Преломление детонационных волн при падении на границу раздела газовых смесей. — ЖТФ, 1961, т. 31, с. 731.
- 335. Jahn, R. G. (1956) The refraction of shock waves at a gaseous interface, J. Fluid Mech., 1, 457.
- 336. Paterson, S. (1948) The reflection of a plane shock wave at a gaseous interface, *Proc. Phys. Soc.*, 61, 119.
- 337. Paterson, S. (1953) Contact Transmission of a Detonation, 4th Symp. (Int.) Comb., Williams and Wilkins, Baltimore, p. 468.
- 338. Donato, M., Donato, L. and Lee, J. H. (1981) Transmission of Detonations Through Composition Gradients, 1st Spec. Meeting (Int.) Comb. Inst., French Section, Comb. Inst., p. 467.
- 339. Sutton, P. (1985) Detonation Wave Propagation in Inhomogeneous Media, PhD Thesis, Department of Physics, University College of Wages, Aberystwyth.
- 340. Взрывные явления. Оценка и последствия. Пер. с англ./Под ред. У. Бейкера, П. Кокса, П. Уэстайна и др. — М.: Мир, 1986.
- 341. Robinson, C. A. (1973) Special report: fuel air explosives, Aviation Week and Space Technology, 42.
- 342. Bazhenova, T. V., Fokeev, V. P., Lobastov, Yu., Brossard, J., Bonnet, T., Brion, B. and Charpentier, N. (1981) Influence of the nature of confinement on gaseous detonation, 'Gasdynamics of Detonations and Explosions' (eds J. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim and R. I. Soloukhin), Prog. Astro. and Aero., 75, 87.
- 343. Smith, W. R. (1971) Shock produced strain relaxation in aluminium, 'Shock Tube Research' (eds J. L. Stollery, A. G. Gaydon and P. R. Owen), Proc. 8th Int. Shock Tube Symp., Chapman and Hall, London, p. 59.
- 344. Tang, S. (1965) Dynamic response of a tube under moving pressure, ASCE. J. Eng. Mech. Div., 91, 97.
- 345. Andrews, E. H., Bernstein, L., Nurse, P. J. and Reed, P. E. (1971) Impact testing of plastics using a shock tube, 'Shock Tube Research' (eds J. L. Stollery, A. G. Gaydon and P. R. Owen), Proc. 8th Int. Shock Tube Symp., Chapman and Hall, London, p. 60.

- 346. Cole, R. H. (1948) Underwater Explosions, Princeton University Press, Princeton.
- 347. Nettleton, M. A. (1979) Deformation of metallic components by explosive loads, J. Occ. Acc., 2, 99.
- 348. Dixon, H. B. and Cain, J. C. (1894) On the instantaneous pressures produced in the explosion wave, Mem. Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc., 174.
- 349. Jones, R. H. and Bower, J. (1898) On the instantaneous pressures produced on the collision of two explosive waves, Manchester Memoirs, XLII, 1.
- 350. Campbell, C., Littler, W. B. and Whitworth, C. (1932) The measurement of pressures developed in explosion waves, *Proc. Roy. Soc.*, A137, 380. 351. Payman, W. and Shepherd, W. C. F. (1936) Explosion waves and shock
- waves. IV. Quasi-detonation in mixtures of methane and air, Proc. Roy. Soc., A158, 348.
- 352. Jacobs, R. B. (1959) Occurrence and nature of hydrocarbon detonations, Proc. Am. Petroleum Inst., 39, 15.
- 353. Pipkin, O. A. (1959) Detonation old processes are not immune, Proc. Am. Petroleum Inst., 39, 21.
- 354. Strehlow, R.A. and Baker, D.E. (1975) The Characterisation and Evaluation of Accidental Explosions, NASA CR 134779.
- 355. Jacobs, R. B., Bulkley, W. L., Rhodes, A. B. and Speer, T. L. (1957) Destruction of a large refining unit by gaseous detonation, Chem. Eng. Prog., 53, 565.
- 356. Randall, P. N., Bland, I., Dudley, W. M. and Jacobs, R. B. (1957) Effects of gaseous detonations, Chem. Eng. Prog., 53, 574.
- 357. Pfreim, H. (1941) Reflexiongesetze fur ebene druckwellen grosser schwingungsweite, Forsch. Arb. Geb. Ing., 12, 148 and 244.
- 358. Gerstein, M., Carlson E. R. and Hill, F. U. (1954) Natural gas air explosions at reduced pressures, detonation velocities and pressures, Ind. Eng. Chem., 46, 2558.
- 359. Luker, J. A. and Leibson, M. J. (1959) Dynamic loading of rupture discs with detonation waves, J. Chem. Eng. Data, 4, 133. 360. Randall, P. N. and Ginsburgh, I. (1960) Bursting of tubular specimens by
- gaseous detonation, ASME Trans. Paper No. 60-WA-12.
- .361. De Malherbe, M. C. Wing, R. D., Laderman, A. J. and Oppenheim, A. K. (1966) Response of a cylindrical shell to internal blast loading, J. Mech. Eng. Sci., 8, 91.
- 362. Brossard, J. and Charpentier de Coysevox, M. (1976) Effects d'un confinement souple sur la detonation des mélanges gazeux, Acta Astronautica, 3, 971.
- 363. Brossard, J. and Renard, J. (1981) Mechanical effects of gaseous detonations on a flexible confinement, 'Gasdynamics of Detonations and Explosions' (eds J. R. Bowen, N. Manson, A. K. Oppenheim and R. I. Soloukhin), Prog. Astro and Aero., 75, 108.
- 364. Ross, C. A., Strickland, W. S. and Sierakowski, R. L. (1977) Response and failure of simple structural elements subjected to blast loadings, Shock Vib. Dig., 9, 15.
- 365. Gaydon, A. G. and Wolfhard, H. G. (1979) Flames, Their Structure, Radiation and Temperature', 4th edn, Chapman and Hall, London.
- 366. Burgoyne, J. H. Williams-Leir, G. (1948) The influence of incombustible vapours on the limits of inflammability of gases and vapours in air, Proc. Roy. Soc., A193, 525.
- 367. Vanpee, M. and Shirodkar, P. P. (1979) A Study of Flame Inhibition by Metal Compounds, 17th Symp. (Int.) Comb., Comb. Inst., Pittsburgh, p. 787.
- 368. Palmer, K. W. (1973) Dust Explosions and Fires, Chapman and Hall, London.

- 369. Field, P. (1982) Dust Explosions, Elsevier, Amsterdam.
- 370. Bartknecht, W. (1981) Explosions, Causes, Prevention, Protection. Springer-Verlag, Berlin.
- 371. Lask, G. and Wagner, H. G. (1963) Influence of Additives on the Velocity of Laminar Flames, 8th Symp. (Int.) Comb., Williams and Wilkins, Baltimore, p. 432.
- 372. Maisev. H. R. (1965) Gaseous and dust explosion venting, parts 1 and 2, Chem. and Proc. Eng., 46, 527 and 662.
- 373. National Fire Protection Association (1954) USA Guide for Explosion Venting, National Fire Codes 9.
- 374. Bradley, D. and Mitcheson, A. (1978) The venting of gaseous explosions in spherical vessels, parts 1 and 2, Comb. and Flame, 32, 221 and 237.
- 375. Harris G. F. P. and Briscoe, P. G. (1967) The venting of pentane vapour air explosions in a large vessel, *Comb. and Flame*, 11, 329.
- 376. Nettleton, M. A. (1975) Pressure as a function of time and distance in a vented vessel, Comb. and Flame, 24, 65.
- 377. Nettleton, M. A. (1978) Some features influencing the venting of vessels in which pressure gradients initially exist, *Fire Prev. Sci. and Tech.*, No. 19, 4.
- 378. Ministry of Labour (1965) Guide to the use of flame arresters and explosion reliefs, Safety, Health and Welfare Series, No. 34, HMSO, London.
- 379. Nettleton, M. A. (1976) Venting explosions: an empirical approach, Fire Prev. Sci. and Tech., No. 14, 27.
- 380. Morton, V. M. and Nettleton, M. A. (1977) Pressures and their venting in spherically expanding flames, Comb. and Flame, 30, 111.
- 381. Burgoyne, J. H. (1967) Designing for protection against dust explosions, Chem. and Ind., 854.
- 382. Harris, R. J. (1983) Investigation and Control of Gas Explosions in Building and Heating Plant, E. and F. N. Spon, London.
- 383. Cybulski, W. (1965) Selected Translations of Explosions, Scientific Publications Foreign Cooperation Centre of the Central Institute for Scientific, Technical and Economic Information, Warsaw. 384. Lee, J. H. S., Ostrowski, P. P. and Wu, J. H. J. (1976) Shock attenuation
- by a single transverse slit, J. Fluid Mech., 76, 675.
- 385. Grumer, J. and Bruszak, A. E. (1971) Inhibition of coal dust air flames, USBM Report No. 7552.
- 386. Egerton, A. C., Everett, A. J. and Moore, N. P. W. (1953) Sintered Metals as Flame Traps, 4th Symp. (Int.) Comb., Williams and Wilkins, Baltimore, p. 689.
- 387. Broshka, G. L. and Will, R. G. (1975) A Study of Flame Arresters in Piping Systems, Project 3721, Amoco Oil Co., Naperville, Illinois.
- 388. Terao, K. and Kobayashi, H. (1982) Experimental study on suppression of detonation waves, Jap. J. App. Phys., 21, 1577.

## Дополнительная литература

- Зельдович Я. Б. Избранные Труды. Химическая физика « гидродинамика. — М.: Наука, 1984. — 206 с.
- Детонация конденсированных и газовых систем: Сб. статей/Под ред. Ю. В. Фролова. — М.: Наука, 1986. — 318 с.
- Нестационарные взаимодействия ударных и детонационных волн в газах./ Под ред. В. П. Коробейникова. — М.: Наука, 1986. — 306 с.
- 4. Фролов С. М., Поленов А. Н., Гельфанд Б. Е., Борисов А. А. Особенности детонации в системах с произвольными потерями. Химическая физика, 1986, т. 5, № 7, с. 978—988.
- 5. Зельдович Я. Б., Гельфанд Б. Е., Каждан Я. М., Фролов С. М. Распространение детонации в шероховатой трубе с учетом торможения и теплоотдачи. — Физика горения и взрыва, 1987, т. 23, № 3, с. 103—112.
- 6. Васильев А. А. Околопредельные режимы газовой детонации. Физика горения и взрыва, 1987, т. 23, № 3, с. 121—126.
- 7. Васильев А. А., Митрофанов В. В., Топчиян М. Е. Детонационные волны в газах. — Физика горения и взрыва, 1987, т. 23, № 5, с. 109—131.
- 8. Левин В. А., Туник Ю. В. Инициирование детонационного горения угольной пыли в метано-воздушной смеси. — Физика горения и взрыва, 1987, т. 23, № 1, с. 3—8.
- 9. Андреев М. А., Степанов А. М. Режимы ускорения газового пламени в трубах. — Физика горения и взрыва, 1987, т. 23, № 2, с. 31—40.
- Медведев А. Е., Федоров А. В., Фомин В. М. Исследование адиабат гетерогенной двухфазной детонации. — Физика горения и взрыва, 1987, т. 23, № 2, с. 115—121.
- 11. Левченко А. В., Максютов Ш. Ш., Новожилов Б. В. Газодинамика самовоспламенения газа перед фронтом пламени в замкнутом сосуде. — Химическая физика, 1987, т. 6, № 4, с. 523—529.
- Максютов Ш. Ш. Параметры волн давления при объемном тепловыделении в газовом облаке. — Химическая физика, 1987, т. 6, № 9, с. 1284— 1288.
- Васильев А. А. Дифракция многофронтовой детонации. Физика горения и взрыва, 1988, т. 24, № 1, с. 99—107.
- Васильев А. А. Инициирование газовой детонации при пространственном распределении источников. — Физика горения и взрыва, 1988, т. 24, с. 118— 124.
- 15. Борисов А. А., Гельфанд Б. Е., Губин С. А., Сумской С. Н., Шаргатов В. А. Детонация топливно-воздушных смесей над поверхностью земли. — Физика горения и взрыва, 1988, т. 24, № 2, с. 124—126.
- Bjerketvedt D., Sonju O. K., Moen I. O. The influence of experimental condition on the reinitiation of detonation across an inert region. — Dynamics of Explosions, ed. by J. R. Bowen, J.-C. Leyer, R. I. Soloukhin, Progress in Astronautics and Aeronautics, vol. 106, 1986, p. 109—130.
- Desbordes D., Vachon M. Critical diameter of diffraction for strong plane detonation. — Dynamics of Explosions, ed. by J. R. Bowen, J.-C. Leyer, R. I. Soloukhin, Progress in Astronautics and Aeronautics, vol. 106, 1986, p. 131—143.
   Thomas G. O., Edwards D. H., Lee J. H., Knystautas R., Moen I. O.,
- Thomas G. O., Edwards D. H., Lee J. H., Knystautas R., Moen I. O., Wei Y. M. Detonation diffraction by divergent channels. — Dynamics of Explosions, ed. by J. R. Bowen, J.-C. Leyer, R. I. Soloukhin, Progress in Astronautics and Aeronautics, vol. 106, 1986, p. 144—154.

- Moen I. O., Sulmistras H., Thomas G. O., Bjerketvedt D., Thibault P. A. Influence of cellular regularity on the behavior of gaseous detonations. Dynamics of Explosions, ed. by J. R. Bowen, J.-C. Leyer, R. I. Soloukhin, Progress in Astronautics and Aeronautics, vol. 106, 1986, p. 220-243.
   Murray S. B., Lee J. H. The influence of physical boundaries on gaseous detonation waves. Dynamics of Explosions, ed. by J. R. Bowen, J.-C. Leyer, D. L. Soloukhin, Decrementing and Aeronautics, vol. 106, 1986
- R. I. Soloukhin, Progress in Astronautics and Aeronautics, vol. 106, 1986, p. 329-355.

## Предметный указатель

Аммиак 91 Ацетилен 90, 92, 106, 146

Бромазид 90 Бромистый пропаргил 90 Бромхлордифторметан (БХДФМ) 227 Бутадиен 90

Веер Прандтля — Майера 161 «Взрыв внутри взрыва» 66 Взрывобезопасность, этапы проектирования предприятия 24 Взрывоопасность, способы оценки 29 Винилацетилен 90 Волна взрывная 15 детонационная, влияние стенок 86 в расширяющемся сопле 162 — критерий затухания 164 отражение взаимное 201 — — нормальное 182, 183 отраженная, оценка максимального давления 181 поперечная, влияние начального давления на расстояние между фронтами 104 ретонационная 15 ударная 14 — давление избыточное 15 действие гасящей добавки 227 — интенсивность 15 поперечная 20 — преломление 236

 способ понижения давления 226
 усиление под действнем когерентного выделения энергии 127 «хлопающая» 66
 Воспламенение, пределы 92, 100
 Время задержки 75

Гидрид бора 90

- Горение ламинарное, скорость 138, 139
- механизмы перехода в детонацию 115
- связь скоростей 142, 143
- скорость 16

Двуокись хлора 90 Детонация аэрозолей 107 в больших облаках 127 возбуждение, механизм 121 — ускоряющимися пламенами 27 восстановление, критический диаметр 130 в трубах с регулярной шероховатостью 87 газовая 14 инициирование, влияние природы источника 120 - критическая энергия 123, 131, 185, 187

 — — влияние кинетики химических реакций 125

 — — для смесей углеводородов 126 — — связь с типом химической связи углерод — углерод 125 — критический диаметр, модель 187 слабым источником 115 стохастическая природа 238 типы источников 112 электрическим источником 87 методика ослабления 235 недосжатая 37 пересжатая 37 пределы 92 — в гетерогенных системах 110 — влияние начального давления 103 — — температуры 102 — метод оценки 85 оценка для углеводородов 96 спиновая 18 — шаг 130 способы гашения 30 Дефлаграция 14 Диазометан 90 Диацетилен 90 Дициан 90, 91

Задержка воспламенения 16 Зона индукции, длина 76, 130 — разрежения 71 — реакции, толщина 138

Кислота азотистоводородная 90 Конфигурация маховская двойная 167 Коэффициент гомологический 98 — избытка горючего 77 — стехиометрический 15 — усиления давления 154 Критерий неустойчивости Щелкина 188

Линия Людерса 204 — Рэлея 35

### Метод искровой съемки 69 микроволновой интерферометрии 122 регистрации волн напряжения 21 следовых отпечатков 19 фотографии высокоскоростной 20 с открытым затвором 21 теневой 21, 22 Зельдовича — фон Нейма-Модель на — Дёринга (ЗНД) 17, 45 - одномерная 18 — Чепмена — Жуге (ЧЖ) 17 Огнепреградитель 222 водяной 230 Озон 90 Окись азота 90 — этилена 90

- Отражение маховское, картина течения 176
- критический угол 169
- — нерегулярное 158
- — схема 166
- регулярное 158
- — картина течения 176

Перекись водорода 90 Период индукции, закон изменения 130 Пламя, ингибирование 217 — ингибиторы 217, 218, 221, 233 — механизм ускорения в больших облаках 128 — температура 139 — ускорение 86 Пламя, начальная скорость 86 Поверхность контактного разрыва 20 Преддетонационный участок, длина 27, 141, 144

Расстояние гасящее 134 Реакция тонкой балки 213 Ренкина — Гюгонио соотношение 35

Предметный указатель

Самовоспламенение углеводородов, температура 102 Сероуглерод 91 Следовые отпечатки, тонкая структуpa 82 Смесь алюминиевая пудра — кислород 108 ацетилен — воздух 78 ацетилен — кислород 71, 78, 151, 170, 172, 173, 179, 201, 202 бедная 16 богатая 16 водород — воздух 61 103, 150 водород — закись азота 103, 147 водород — кислород 43, 49, 61, 64, 71, 102, 147, 169, 202 водород — кислород — аргон 43, 61, 80, 170, 172, 173, 179 водород — кислород — гелий 43, 61 дициан — кислород 201 метилацетилен — аллен 213 метан — воздух 78, 150 метан — кислород 78. 147, 164, 195, 202, 206 мучная пыль — кислород 108 окись углерода — кислород 59, 147, 202 окись углерода — кислород — аргон 57 пентан — кислород 151 природный газ — воздух 149, 229 пропан — воздух 150 пропан — кислород 64, 232 пропан — кислород — азот 212 сероуглерод — кислород 150 стехнометрическая 16 тетраметилсвинец — кислород 106 тетраметилсилан — кислород 104 тетраэтилсвинец — кислород 106 угольная пыль — воздух 106 угольная пыль — кислород 108, 115 пыль — кислород — азот угольная 109, 111 этилен — воздух 150 этилен -- кислород 202

 влияние состава смеси 61
 длина волны 62
 одноголовый 61
 применение акустической теории к анализу 60
 Спираль Щелкина 87
 Способность к детонации, минимальный диаметр облака 129
 Степень расширения 16
 Стойкость к детонации 97

- Теория дифракции двухударная 159 — *Честера* — *Чизнелла* — *Уизема* (ЧЧУ) 159 — — описание отражения детона-
- ционных волн 168
- — основное уравнение 163
- тонких оболочек 199
- Тетраметилсилан 91

Спин 67

Топлива саморазлагающиеся 90

Уравнение Аррениуса 18 — сохранения 34

- Фронт детонационный, многомерность 420
- скорость 47
- трехмерная структура 69
- поперечный 79
- ударный, тройные конфигурации
   20

Хлоразид 90

Чепмена — Жуге плоскость 38, 51 — течения 39 — точки 39

### Предметный указатель

— условне 38 Число Льюиса 145 — массопереноса Сполдинга 133 — Маха 15	Этилен 90
Энергия активации 16 — зажигания минимальная 157	Ячейка детонационная 68 — зависимость длины от началь- ного давления 72 — оценка размеров 73

# Оглавление

Предисловие редактора перевода	. 5
Предисловие	. 7
Предисловие акад. Я. Б. Зельдовича к английскому изданию	. 8
Глава 1. Введение	• 12
1.1. Общие замечания	. 12
1.2. Наиболее употребительные термины	. 14
1.3. Одномерные модели детонации	. 17
1.4. Структура детонационной волны	. 19
1.5. Методологические аспекты изложения предмета	. 24
Глава 2. Одномерные модели	• 32
2.1. Вводные замечания	. 32
2.2. Основные свойства одномерных ударных волн	. 33
2.3. Свойства одномерных ударных волн с подводом энерги	ии 36
2.4. Свойства состояния Чепмена — Жуге	. 39
2.5. Сравнение расчетов по теории детонации Чепмена — Жу	ге
с экспериментом	. 42
2.6. Модель Зельдовича — фон Неймана — Дёринга	. 44
2.7. Сравнение модели ЗНД с экспериментом	. 47
2.8. Волна разрежения Теилора	. 51
2.9. Заключительные замечания	. 54
Глава 3. Структура детонационных фронтов	• 5 <b>5</b>
3.1. Общие замечания	. 55
3.2. «Спиновая» детонация	. 59
3.3. «Галопирующая» детонация	. 64
3.4. Экспериментальные исследования многоголовой детонаци	ии 67
3.5. Теоретический анализ многоголовых фронтов	. 75
· 3.6. Заключительные замечания	. 81
Глава 4. Детонационноспособные среды	. 84
4.1. Общие замечания	84
4.2. Детонационные волны в замкнутых и неограниченных об	ь-
емах	. 86
4.3. Газы и пары, способные детонировать в отсутствие окисли	и-
теля	. 89
4.4. Сравнение пределов распространения детонации в замкнуто	Μ
и неограниченном объемах с пределами воспламенения дл	ІЯ
смесей углеводородных топлив с кислородом и воздухо	м 91
4.5. Оценка пределов детонации с помощью гомологической ги	И-
потезы	. 97
4.6. Детонация в смесях с окислителями, отличными от кислород	a 99
4.1. Влияние начальных давления и температуры на детонацион	1-
ную спосооность	. 101

#### Оглавление

4.8. 4.9.	Влияние добавок на детонационную способность 104 Детонация газовзвесей, образуемых пылями и каплями жидкостей в атмосфере окислителя
Глава 5.	Инициирование детонационных волн 112
<b>5.1.</b> 5.2.	Общие замечания
5.3.	Изрных воли 114 Инициирование взрывными волнами, создаваемыми электри- ческими искровыми разрядами, лазерными импульсами и за- рялами конденсированных BB 117
5.4. 5.5 5.6	Детонационные волны в неограниченных газовых облаках 126 Минимальные энергии зажигания
5.7.	Степень расширения
5.8. 5.9.	Детонация, возбуждаемая ускоряющимися пламенами 140 Влияние начальных температуры и давления среды на длину предлетонационного участка 146
5.10.	Влияние диаметра трубы на длину преддетонациолного участка
5.11. 5.12.	Влияние добавок на длину преддетонационного участка 150 Влияние шероховатости поверхности трубы и различных пре-
5.13. 5.14.	Поджатие смеси (каскадный эффект)
Глава 6.	Взаимодействие детонационной волны с ограничи-
	вающими поверхностями,
6.1. 6.2. 6.3.	Вводные замечания
6.4.	Дифракция на выпуклом угле при $\theta_{crit} < \theta_w < 90^\circ$ . Двух- и прехуларная теории для нереагирующей среды и влияние
с <b>г</b>	химической реакции
6.5. 6.6.	химической реакции 175 Нормальное отражение детонационной волны 181 Выход плоской детонационной волны из узкого канала в Ши- рокий
6.5. 6.6. 6.7.	химической реакции 175 Нормальное отражение детонационной волны 181 Выход плоской детонационной волны из узкого канала в ши- рокий
6.5. 6.6. 6.7. 6.8.	химической реакции 175 Нормальное отражение детонационной волны 181 Выход плоской детонационной волны из узкого канала в ши- рокий
6.3. 6.6. 6.7. 6.8. 6.9. 6.10.	порта для перем прующен среды и вынине       175         нормальное отражение детонационной волны       181         Выход плоской детонационной волны из узкого канала в широкий       181         Распространение детонационных волн в каналах с изгибами       184         Распространения детонационных волн в каналах с изгибами       190         Взаимодействие детонационной волны с окружающим инертным газом       193         Преломление детонационных волн в смесях разного состава       194         Заключительные замечания       196
6.5. 6.6. 6.7. 6.8. 6.9. 6.10. Глава 7.	Пормальное отражение детонационной волны       175         Нормальное отражение детонационной волны       181         Выход плоской детонационной волны из узкого канала в широкий       181         Распространение детонационных волн в каналах с изгибами       184         Распространение детонационных волн в каналах с изгибами       190         Взаимодействие детонационных волн в смесях разного состава       194         Заключительные замечания       196         Разрушительное действие детонационных волн .       197
6.5. 6.6. 6.7. 6.8. 6.9. 6.10. Глава 7. 7.1. 7.2.	порядения       нереми переми прукласно средии и выниние       175         кимической реакции       175         Нормальное отражение детонационной волны       181         Выход плоской детонационной волны из узкого канала в широкий       181         Распространение детонационных волн в каналах с изгибами       184         Распространение детонационных волн в каналах с изгибами       190         Взаимодействие детонационных волн в смесях разного состава       194         Заключительные замечания       196         Введение       197         Первые эксперименты по измерению эффективного давления       197         Орании в усперименты по измерению эффективного давления       197
6.5. 6.6. 6.7. 6.8. 6.9. 6.10. Глава 7. 7.1. 7.2. 7.3.	порядки порека прукадан среда и вылине       175         кимической реакции       175         Нормальное отражение детонационной волны       181         Выход плоской детонационной волны из узкого канала в широкий       181         Распространение детонационных волн в каналах с изгибами       184         Распространение детонационных волн в каналах с изгибами       190         Взаимодействие детонационных волн в смесях разного состава       194         Заключительные замечания       196         Разрушительное действие детонационных волн в смесях разного состава       194         Введение       197         Первые эксперименты по измерению эффективного давления       197         Разрушение детонационными волнами химического оборудования       201
6.5. 6.6. 6.7. 6.8. 6.9. 6.10. <b>Глава 7.</b> 7.1. 7.2. 7.3. 7.4.	Портальное отражение детонационной волны       175         Нормальное отражение детонационной волны       181         Выход плоской детонационной волны из узкого канала в широкий       184         Распространение детонационных волн в каналах с изгибами       184         и ответвлениями       190         Взаимодействие детонационных волн в смесях разного состава       194         Заключительные замечания       196         Разрушительное действие детонационных волн в смесях разного состава       194         Введение       197         Первые эксперименты по измерению эффективного давления       197         в детонационных волнах       201         Разрушение детонационными волнами химического оборудования       201         201       Экспериментальные исследования разрушений, вызываемых детонационными волнами       204

277

Глава 8. Предотвращение и ослабление детонации	•	•	• 217
<ul> <li>8.1. Вводные замечания</li> <li>8.2. Ингибирование пламен с нормальной скоростью</li> <li>8.3. Сброс давления на начальных стадиях взрыва</li> <li>8.4. Гашение комплексов ударная волна—фронт горени</li> <li>8.5. Подавление детонации</li> <li>8.6. Ослабление действия детонационных волн</li> <li>8.7. Заключительные замечания</li> </ul>	го ия :	рени	. 217 1я 220 . 222 . 225 . 228 . 233 . 236
Глава 9. Заключительные рекомендации	• вны	• х ме	• 238 · 238 · 242 ep 244
<ul> <li>9.4. Проектирование с целью минимизации эффектов месков давления</li> <li>9.5. Соображения о дальнейших исследованиях в обласная</li> </ul>	тнь сти	іх пі дето	. 244 0- . 247
Литература			. 252
Предметный указатель	•		. 272

#### Уважаемый читатель!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110. ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, изд-во «Мир».

Научное издание

Майкл Нетлетон

ДЕТОНАЦИЯ В ГАЗАХ

Зав. редакцией акад. В. С. Авдуевский Зам. зав. редакцией В. И. Пропой Научный редактор А. Г. Шемятенков Младшие научные редакторы Ю. В. Иванова, Л. В. Тарасова Художник В. И. Шедько Художественные редакторы Н. М. Иванов, О. Н. Адаскина Технический редактор О. Г. Лапко Корректор С. С. Суставова

ИБ № 6847

Сдано в набор 12.07.88. Подписано к печати 21.11.88. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага тип. № 1. Печать высокая. Гарнитура литературная. Объем 8,75 бум. л. Усл. печ. л. 17.50. Усл. кр.-отт. 17,50. Уч.-изд. л. 18,36. Изд. № 7/6045. Тираж 2000 экз. Зак. 399. Цена 3 р. 90 к.

Издательство «МИР» В/О «Совэкспорткнига» Государственного комитета СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113105, Москва, Нагатинская vл., д. 1.

