

УДК 534.222.2+536.46+661.215.1

АММИАК/КИСЛОРОД — ГОРЮЧАЯ СМЕСЬ БЕЗ УГЛЕРОДНОГО СЛЕДА

А. А. Васильев^{1,2}, В. А. Васильев¹

¹Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск,
gasdet@hydro.nsc.ru

²Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

Представлены наиболее интересные и важные газодинамические и кинетические параметры горения, взрыва и детонации горючей системы аммиак/кислород в диапазоне от нижнего до верхнего концентрационного предела при изменении начальных давления и температуры. С точки зрения взрывобезопасности наиболее важны данные о критической энергии инициирования, позволяющие анализировать относительную опасность различных смесей. Критическая энергия определяется как минимальная энергия инициатора, обеспечивающего в исследуемой смеси распространение волн горения и детонации: чем меньше критическая энергия инициирования, тем более опасна смесь.

Ключевые слова: аммиак, скорость химической реакции, энергия активации, задержка воспламенения, детонационная ячейка, критическая энергия инициирования, оксиды азота.

DOI 10.15372/FGV2024.9500

EDN YNMJKU

ВВЕДЕНИЕ

Судя по научной литературе и информации в Internet, в последние годы наблюдается бум исследований космических держав (Китай, Япония, США, Индия, Франция, Россия) по созданию нового поколения двигателей с детонационным режимом сгорания смеси и поиску новых перспективных топливных композиций (наряду с традиционными композициями, включающими в себя жидкие компоненты типа керосин) с целью существенного удешевления космических запусков. Помимо повышенного интереса к освоенному ракетно-космической отрасли криогенному водородно-кислородному двигателю с экологическим водяным паром в продуктах сгорания, практический интерес при разработке двигателей нового поколения, работающих на газообразных топливах, вызывает метан с его минимальным углеродным следом (например, автомобильная отрасль).

Метанокислородные двигатели для ракет-носителей в настоящее время разрабатываются во многих странах. Идея использовать метан и сжиженный природный газ стала мировым трендом не только для автомобильных двигателей, но и в качестве ракетного топлива. Основное преимущество газообразных компонентов — почти вдвое меньшая стоимость запуска и значительное упрощение конструкции двигателя. Помимо экономической эффективности, метан обладает и другими преимуществами: не является токсичным или опасным для здоровья человека, легко испаряется, не образует копоти при сгорании (магистрали и полости двигателя намного легче очистить от остатков горючего), а также хорошо подходит для двигателей с многократными запусками. Стоит отметить, что большая концентрация метана содержится в газообразной и твердой форме на некоторых других планетах Солнечной системы. Это позволяет рассматривать их как потенциальные межпланетные заправочные станции.

Одним из примеров решения проблемы является успешный запуск ракеты-носителя с метанокислородным двигателем ZQ-2, проведенный 22 июля 2023 г. частной космической компанией «LandSpace» (Китай). Другой пример — метанокислородный двигатель Raptor фирмы «SpaceX» Илона Маска (США) для многоразовых ракет.

Кроме метана с его минимальным углеродным следом, в последние годы в поле зрения исследователей попал аммиак как одно из соединений с безуглеродным следом, что является важным с точки зрения экологических требований нынешнего времени. Отсутствие углеродных атомов в молекуле аммиака обеспечивает в продуктах реакции не только отсутствие чистого углерода (сажи), но и токсичного СО и парникового СО₂.

Следует заметить, что, кроме поиска новых перспективных топливных компонентов, обширные исследования ведутся космическими державами и в направлении создания нового поколения двигателей, где классический режим низкоскоростного сгорания топлива заменяется на высокоскоростной детонационный режим.

К основным параметрам течений химически реагирующих газов относятся концентрационные пределы распространения самоподдерживающихся волн горения и детонации в смесях топлива с окислителем (кислородом или воздухом), газодинамические параметры продуктов химической реакции (компонентный состав, давление, температура, плотность, химическое энерговыделение, характерные волновая и массовая скорости). Безусловно важными являются вопросы об условиях зажигания смеси и последующего дозвукового режима распространения волны горения, а также вопросы об условиях инициирования детонации со сверхзвуковым режимом распространения (например, [1]). Отдельный обширный класс сложных и трудоемких задач, включая режим перехода горения в детонацию, связан с развитием неустойчивостей течений химически реагирующих газов. Особую важность имеет информация о величине и поведении вышеотмеченных параметров при условиях, отличных от стандартных ($p_0 = 10^5$ Па, $T_0 = 298$ К). Такие условия возникают, например, в задачах водородной безопасности АЭС, паровой конверсии углеводородов, при оптимизации энергетических установок, на заводах по производству сжиженного природного газа, газопроводах, опасных по газу и пыли шахтах глубокого залегания.

Отдельные газодинамические параметры горючих систем (волновые и массовые скорости, температуры, скорости звука, состав продуктов и т. д.) могут быть определены в рамках классической термодинамики. В настоящее время известны как коммерческие программы подобных расчетов, так и программы свободного доступа. Но, например, характерные размеры зон химической реакции, размеры детонационных ячеек, критические диаметры струй, критические энергии инициирования и т. д. для своего определения требуют привлечения кинетических данных.

Кинетика в качестве основных параметров использует скорости химических реакций, энергии активации и порядок реакций, а также задержки воспламенения (как для отдельных реакций индивидуальных элементов в рамках схем детальной кинетики, так и для обобщенной (совокупной, глобальной) реакции).

Проблема априорного определения кинетических коэффициентов для условий детонации до сих пор не решена. На сегодняшний день приходится говорить лишь о качественном соотношении детонационных параметров: экспериментальных и расчетных на базе кинетических констант, определенных на процессах воспламенения. Количественно эти величины заметно расходятся, особенно для топливно-воздушных смесей. Такое состояние обусловлено в том числе трудностями экспериментального определения кинетических параметров для детонации в силу того, что структура детонационного течения из-за своей сильной локальной неоднородности и нестационарности значительно отличается от классических модельных представлений (одномерные модели Михельсона — Чепмена — Жуге и Гриба — Зельдовича — Неймана — Дёринга с гладкими фронтами).

К сожалению, в литературе имеются лишь отрывочные и достаточно противоречивые данные о параметрах горения и детонации подобных систем, особенно об их пожаро- и взрывоопасности, где мерой опасности выступает критическая энергия инициирования E_* : чем меньше E_* , тем более опасна горючая смесь. Полученные в рамках плановых исследований Института гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН параметры горения и детонации водородных смесей вместе с данными о критической энергии инициирования подробно представлены и обсуждены в [2, 3], а для метановых смесей — в [4].

В этой статье представлены данные для смесей аммиак — кислород. Идеализированная стехиометрическая реакция $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$ предсказывает экологические продукты реакции из воды и инертного азота. Отметим, что при переходе от топливно-кислородных смесей к топливно-воздушным в продуктах наряду с H_2O появляются токсичные оксиды азота NO , NO_2 , N_2O_4 . Резкое увеличение интереса к механизму окисления аммиака вызвано не только возможностью его использования в качестве перспективного топлива, но и реальной перспективой поглощения токсичных оксидов азота в продуктах горения добавками NH_3 согласно реакциям $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 = 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ и $6\text{NO}_2 + 8\text{NH}_3 = 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$.

1. ОСНОВНЫЕ ДАННЫЕ ОБ АММИАКЕ

Аммиак NH_3 ($2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$) является одним из представителей безуглеродных топлив, среди которых можно отметить также гидразин N_2H_4 ($\text{N}_2\text{H}_4 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2$) и его метилпроизводные, азотистоводородную кислоту HN_3 ($2\text{HN}_3 = \text{H}_2 + 3\text{N}_2$), оксид азота N_2O ($2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$), силан SiH_4 ($\text{SiH}_4 = \text{Si} + 2\text{H}_2$), сероводород H_2S ($\text{H}_2\text{S} = \text{S} + \text{H}_2$), токсичную смесь $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ [5]. Промышленный способ получения аммиака основан на прямом взаимодействии водорода и азота (процесс Габера): $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + 91.84$ кДж. При нормальной температуре и атмосферном давлении аммиак NH_3 — бесцветный газ с резким запахом. Молекула NH_3 имеет форму правильной пирамиды, связи N—H полярные с энергией 389.4 кДж/моль, дипольный момент $4.9 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Молярная масса 17.0306 г/моль, энергия ионизации 10.18 ± 0.01 эВ ($1.6 \cdot 10^{-18}$ Дж). Температура плавления NH_3 равна -77.7 °С, энтальпия плавления 5.86 кДж/моль, температура кипения равна -33.35 °С, удельная теплота испарения (парообразования) 1370 кДж/кг = 23.27 кДж/моль. Критические параметры: температура 133 °С, давление 11.425 кПа, плотность 0.235 г/см³. Энтальпия образования $\Delta H_{298}^0 = -45.94$ кДж/моль, энтропия образования $S_{298} = 192.66$ Дж/(моль · К). Смесь аммиака с воздухом взрывоопасна — концентрационные пределы 15 ÷ 28 %, температура самовоспламенения ≈ 650 °С, минимальная энергия зажигания 680 мДж, удельная теплота сгорания 18688 кДж/кг [5]. Отметим, что газообразный молекулярный азот представляет собой одно из самых устойчивых химических веществ (энергия связи в молекуле азота равна 940.5 кДж/моль).

Аммиак относится к токсичным веществам. Предельно допустимая концентрация (ПДК) аммиака в воздухе рабочей зоны производственных помещений — 20 мг/м³.

2. КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИСТЕМЫ АММИАК/КИСЛОРОД

Кинетическим данным химических реакций различных веществ посвящены сотни научных статей, как экспериментальных, так и направленных на построение детальной схемы химических реакций. Химические реакции в газовых смесях идут при соударениях всевозможных индивидуальных атомов, радикалов и молекул между собой и их структурной перестройке. Качественный ход реакции представляет собой постепенное уменьшение концентрации исходных веществ, появление промежуточных компонентов на разных стадиях

развития химической реакции, появление и нарастание концентрации конечных продуктов вплоть до полного завершения реакций и установления стационарного состояния.

Количественной характеристикой при этом служит скорость химической реакции

$$W(T, c) = \frac{dc}{dt} = k(T) \cdot c_A^{n_A} c_B^{n_B} \dots c_G^{n_G} \dots > 0,$$

пропорциональная произведению концентраций c_i реагирующих веществ горючей смеси $n_A A + n_B B + \dots + n_G G + \dots$, а $k(T) = k_0 \exp(-E_{act}/RT)$ — константа скорости реакции с температурной зависимостью в виде экспоненциального уравнения Аррениуса.

Большинство базовых кинетических данных получено на установках адиабатического сжатия (низкие температуры) и на ударных трубах (высокие температуры за падающими и отраженными ударными волнами) в условиях однородных газодинамических параметров. В задачах взрыва и детонации большинство кинетических данных получено из экспериментов по определению момента воспламенения смеси (в основном — в видимой области спектра). А вместо скорости химической реакции W [с⁻¹] чаще всего используется характерная задержка воспламенения смеси τ [с] (или характерный индукционный период τ), которая для обобщенной реакции однотопливной смеси представляется формулой

$$\tau = \frac{A \exp(E_{act}/RT)}{[f]^{n_1} [o]^{n_2} [in]^{n_3}}, \quad (1)$$

где E_{act} — энергия активации лимитирующей реакции индукционного периода, R — универсальная газовая постоянная, T — температура смеси в зоне индукции, в квадратных скобках — концентрации компонентов однотопливной смеси (f — топливо, o — окислитель, in — инертная добавка), A и n_i — численные коэффициенты. Ее логарифмический аналог — $\ln \{\tau \cdot c_A^{n_A} c_B^{n_B} \dots c_G^{n_G} \dots\} = B + E_{act}/RT$. Все численные коэффициенты — A , B , E_{act} , n_i — определяются при аппроксимации экспериментальных ударно-волновых данных о периоде индукции τ подобными зависимостями. Эти же кинетические коэффициенты затем формально переносятся на детонационные условия, и с помощью этих коэффициентов оцениваются характерные временные и пространственные масштабы детонационных волн, критические энергии инициирования и т. д.

Из большого количества материалов, касающихся кинетических аспектов системы аммиак/кислород, ниже упоминаются лишь некоторые статьи. Одними из первых экспериментальных работ, посвященных окислению аммиака при высоких температурах, считаются статьи [6, 7], где использовалась методика воспламенения сильно разбавленной аргоном смеси $\text{NH}_3\text{—O}_2\text{—Ar}$ за отраженными волнами с температурами в диапазоне $1\,550 \div 2\,330$ К. Индукционный период τ определялся по осциллограммам поглощения ультрафиолетового излучения радикалов OH и NH . Аппроксимация измеренных данных дала зависимость

$$\lg(\tau[\text{O}_2]) = -11.71 + (42\,500 \pm 1\,200)/4.58T,$$

единицы измерения концентрации c — [моль/л].

Позднее в [8] для идентичных смесей с использованием методики ударных волн с температурами в интервале $2\,000 \div 3\,000$ К были измерены значения τ из осциллограмм поглощения ультрафиолетового излучения радикалов OH и инфракрасного излучения молекул NH_3 . Аппроксимация полученных результатов дала следующие соотношения:

$$\lg(\tau_{\text{OH}}[\text{O}_2]) = -11.16 + 34\,000/4.58T,$$

$$\lg(\tau_{\text{NH}_3}[\text{O}_2]) = -10.00 + 29\,000/4.58T.$$

Отраженные волны с температурами $1\,500 \div 4\,500$ К использовались позже в [9], при этом значения τ были измерены по инфракрасному излучению радикалов OH , N_2O , NO

и NO_2 . Совокупность данных о периоде индукции τ (по моменту появления сигнала излучения каждого радикала после момента отражения падающей волны), обработанная методом наименьших квадратов, дала соотношение

$$\lg(\tau[\text{O}_2]) = -10.71 + (30\,500 \pm 4\,800)/4.58T.$$

Обработка полученных в [9] экспериментальных данных совместно с известными на тот момент данными других исследователей привела к соотношению

$$\lg(\tau[\text{O}_2]) = -11.27 + (8\,231 \pm 568)/T$$

с энергией активации $37\,700 \pm 2\,600$ кал/моль.

В статьях [10, 11] сообщается о дальнейших исследованиях смесей $\text{NH}_3\text{—O}_2\text{—Ar}$ с одновременной регистрацией ультрафиолетового поглощения радикалов OH и NH и регистрацией инфракрасной эмиссии NH_3 (диапазон давлений за падающей волной $0.21 \div 0.29$ атм, за отраженной волной — $3.3 \div 5.3$ атм и $27.2 \div 44.4$ атм) при температурах выше и ниже $2\,000$ К. Кроме этого, в течение индукционного периода регистрировались спектры поглощения в области длин волн $2\,000 \div 9\,000$ Å. Период индукции определялся как интервал между моментом прохождения ударной волны мимо окна, через которое шла регистрация, и моментом первого регистрируемого повышения сигнала абсорбции OH . Обработка трех индивидуальных наборов данных методом наименьших квадратов дала следующие аппроксимации:

$$0.21 < P < 0.29:$$

$$\lg(\tau[\text{O}_2]) = -(12.61 \pm 0.41) + (49\,600 \pm 400)/4.58T,$$

$$3.3 < P < 5.3:$$

$$\lg(\tau[\text{O}_2]) = -(12.57 \pm 0.12) + (49\,800 \pm 1\,000)/4.58T,$$

$$27.2 < P < 44.4:$$

$$\lg(\tau[\text{O}_2]) = -(12.50 \pm 0.18) + (49\,100 \pm 1\,500)/4.58T.$$

Совокупность этих экспериментальных данных подтвердила величину энергии активации примерно 50 ккал/моль.

Из отечественных исследований следует упомянуть работу [12], где приведена формула подобного вида с энергией активации 41 ккал/моль, и работу [13], где для задержек воспламенения смесей $\text{NH}_3\text{—O}_2\text{—Ar}$ в интервале температур $900 \div 2\,000$ К и давлений $p = 2 \div 5$ атм предложено соотношение

$$\lg(\tau[\text{O}_2]) = -13.6 + 9\,520/T,$$

размерность $[\text{O}_2]$ — моль/см³.

Особо отметим, что практически во всех статьях задержка воспламенения τ не зависит от концентрации NH_3 и аргона (в большом избытке), а зависит только от концентрации O_2 . В то же время приведенные данные демонстрируют заметное расхождение значений. Причина этого — различие используемых методик определения τ (по поглощению, по излучению, при интерферометрии и т. д.). Действительно, в общем виде скорость реакции произвольного компонента (начального или промежуточных) является функцией от концентрации компонентов c_i , порядка их реакции n_i ($n = 1, 2$ или 3 при столкновениях частиц между собой), константы скорости реакции k_0 , энергии активации E_{act} , температуры T и времени t : $f(c_i, n_i, k_0, E_{act}, T, t) = 0$. Следует иметь в виду, что при измерении мы получаем сведения не о концентрации радикала OH , например, в индивидуальной реакции $\text{OH} = \text{O} + \text{H}$, а об обобщенной концентрации OH во всех индивидуальных реакциях с участием OH (например, $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$, $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$). При этом порядок обобщенной

реакции для ОН становится неизвестным и его надо тоже определять из эксперимента. Еще одна проблема — выбор реперной точки $c^*(t^*)$ на кривой зависимости концентрации от времени $c(t)$. Формально можно взять любое значение, например уровень 10 % (или 50 %). Часто выбирается и точка перегиба кривой $c(t)$, где максимальна скорость реакции. Произвол в выборе реперной точки автоматически приводит и к неточности в определении t^* . Произвол возникает и в случае, когда, например, вместо ОН регистрируется другой радикал (Н, О, H_2O). Это обусловлено тем, что разные радикалы появляются в реагирующей системе на разных стадиях и в разное время. Именно этими причинами объясняется заметный разброс (до порядка и более) известных экспериментальных данных о характерных временах при одинаковых условиях эксперимента, но различных методах регистрации.

Традиционно экспериментальные данные о характерных временах t^* достижения реперной концентрации c^* строятся в координатах $\{\ln([c^*]nt^*) - 1/T\}$. В случае, если экспериментальные точки при различных температурах аппроксимируются линейной зависимостью, то по наклону этой прямой определяется E_{act} , а затем n и k_0 . Известно, что наборы параметров для низких и высоких температур заметно различаются количественно; более того, в углеводородных смесях обнаружено существование областей с «отрицательными» энергиями активации. Все это создает большие трудности при выборе достоверных кинетических данных для моделирования детонационных течений.

Следует подчеркнуть, что при формальном переносе кинетических данных, полученных при исследовании процессов воспламенения и низкоскоростного горения, на сверхзвуковые детонационные процессы, подобный разброс чаще всего приводит к заметному расхождению расчетных значений критической энергии инициирования, размера детонационных ячеек и других размерных параметров детонации по сравнению с экспериментальными значениями. Это резко снижает достоверность величин, предсказываемых с помощью кинетических данных. Поэтому выбор достоверных кинетических данных анализируемой системы является одним из важнейших аспектов при расчете таких параметров, как критическая энергия инициирования. Достоинством разработанной и используемой авторами расчетной программы «Безопасность» является то, что выбор «оптимальных» кинетических данных осуществляется путем сравнения расчетных и экспериментальных величин по совокупности параметров горючей системы и их поведению при варьировании исходных параметров. Предпочтение отдается кинетическим данным, обеспечивающим максимальное согласие с экспериментами по большинству параметров.

3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Влияние концентрации

В этой статье представлены наиболее полные данные о детонационной опасности аммиака в смеси с кислородом: в области концентраций от нижнего до верхнего предела, при варьировании начального давления и температуры. Для их получения использована программа расчетов параметров горения и детонации горючих систем в предположении химического равновесия продуктов реакции [2, 3], позволяющая рассчитать не только газодинамические параметры, но и принципиально важную для взрывоопасности величину — критическую энергию инициирования.

В табл. 1 для смесей аммиак — кислород представлены параметры детонационных волн: молярная концентрация аммиака $c(f)$, молекулярная масса исходной смеси μ_0 , скорость звука c_0 в исходной смеси, скорость детонационной волны D_0 , давление в продуктах детонации $P = p/p_0$, массовая скорость продуктов u , отношение температур $\theta = T/T_0$,

Таблица 1
 Параметры детонации смесей аммиак — кислород при различных молярных концентрациях топлива ($p_0 = 1$ атм, $T_0 = 298$ К)

$c(f)$	μ_0 , г/моль	c_0 , м/с	D_0 , м/с	P	u , м/с	θ	M_0	c_e , м/с	μ , г/моль	ρu^2 , атм	T , К	q	Q_e , кал/г	a , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0.05	31.25	333	1 004	6.0	391	3.6	3.01	613	30.9	3.2	1 070	4.6	122	$1.6 \cdot 10^7$	$3.5 \cdot 10^7$	$2.2 \cdot 10^{14}$	$2.37 \cdot 10^{23}$
0.1	30.5	337	1 306	9.7	541	5.5	3.88	765	29.8	6.2	1 651	9.2	249	24 800	42 990	$4.5 \cdot 10^8$	$3.99 \cdot 10^{14}$
0.15	29.75	340	1 522	12.9	653	7.1	4.47	869	28.7	9.1	2 120	13.5	374	12 14	2 003	$1.1 \cdot 10^6$	$3.41 \cdot 10^{10}$
0.2	29.01	344	1 685	15.6	742	8.3	4.90	944	27.5	11.7	2 472	17.3	489	226	378	39 930	$1.92 \cdot 10^8$
0.25	28.26	348	1 816	17.8	812	9.2	5.22	1 003	26.3	13.8	2 728	20.5	593	83	142	5 688	$8.85 \cdot 10^6$
0.3	27.51	352	1 929	19.7	872	9.8	5.48	1 057	25	15.6	2 923	23.4	691	45	78	1 745	$1.35 \cdot 10^6$
0.33	27.01	355	1 999	20.8	908	10.2	5.64	1 092	24.2	16.7	3 030	25.1	755	34.1	59	1 039	588 000
0.35	26.76	356	2 033	21.3	925	10.3	5.71	1 109	23.8	17.2	3 078	26.0	787	30.8	53	850	425 300
0.36	26.56	357	2 061	21.7	938	10.5	5.77	1 122	23.5	17.6	3 115	26.6	813	28.6	49	739	338 800
0.4	26.01	361	2 133	22.8	974	10.8	5.92	1 159	22.6	18.6	3 206	28.4	882	24.6	42	555	211 400
0.44	25.35	365	2 220	24.1	1 017	11.1	6.09	1 203	21.5	19.8	3 302	30.5	968	22.1	37	448	147 700
0.45	25.26	365	2 231	24.2	1 022	11.1	6.11	1 209	21.4	19.9	3 312	30.7	979	21.9	36	440	143 200
0.5	24.52	370	2 326	25.6	1 068	11.4	6.28	1 258	20.2	21.1	3 396	32.9	1 076	20.9	34	405	122 100
0.55	23.77	375	2 417	26.8	1 111	11.6	6.44	1 306	19	22.2	3 445	34.6	1 165	21.2	34	420	126 200
0.57	23.45	378	2 453	27.2	1 128	11.6	6.50	1 325	18.5	22.6	3 449	35.1	1 197	21.6	35	442	135 100
0.6	23.02	381	2 496	27.6	1 147	11.5	6.56	1 349	17.8	22.9	3 430	35.5	1 231	22.4	37	492	157 400
0.65	22.27	386	2 546	27.6	1 163	11.1	6.59	1 383	16.5	22.7	3 306	34.9	1 246	27.9	48	813	337 200
0.7	21.52	393	2 542	26.3	1 144	10.2	6.48	1 398	15.2	20.9	3 030	32.0	1 179	56	98	3 352	$3.09 \cdot 10^6$
0.75	20.77	399	2 460	23.3	1 081	8.7	6.16	1 379	13.8	17.7	2 586	26.6	1 014	212	374	47 950	$2.01 \cdot 10^8$
0.8	20.03	406	2 270	18.8	971	6.7	5.60	1 300	12.5	13.5	2 005	19.5	765	1 893	3 549	$3.9 \cdot 10^6$	$1.98 \cdot 10^{11}$
0.82	19.73	409	2 159	16.7	912	5.9	5.28	1 247	12	11.6	1 750	16.4	653	6 731	13 200	$5.1 \cdot 10^7$	$1.06 \cdot 10^{13}$

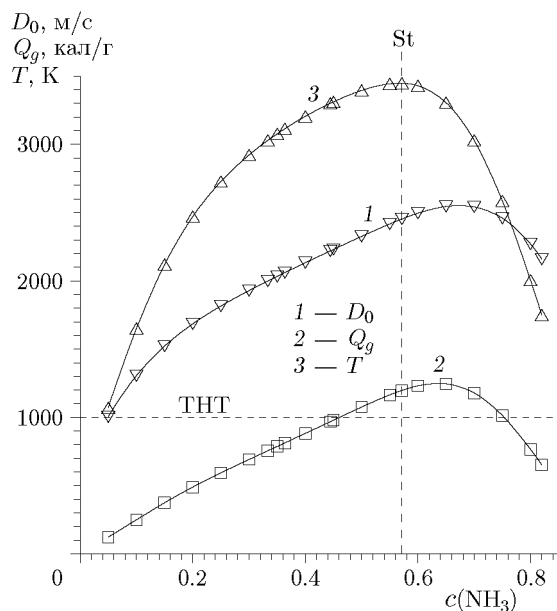


Рис. 1

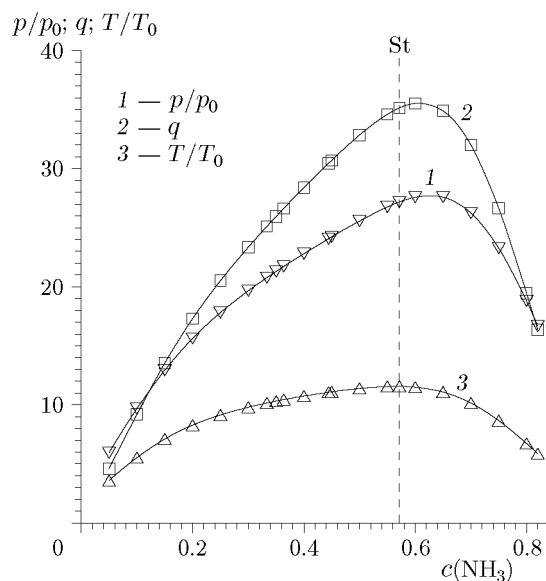


Рис. 2

Рис. 1. Скорость детонации, удельное энергосодержание и температура продуктов в зависимости от молярной концентрации топлива в смесях аммиак — кислород

Рис. 2. Безразмерные давление, удельное энергосодержание и температура продуктов в зависимости от молярной концентрации топлива в смесях аммиак — кислород

число Маха M_0 детонационной волны, равновесная скорость звука в продуктах c_e , молекулярная масса μ , динамический напор продуктов ρu^2 , температура продуктов T , удельное энергосодержание смеси Q_g и его безразмерная величина $q = Q_g/c_0^2$, размер детонационной ячейки a , критические энергии инициирования плоской, цилиндрической и сферической детонации E_1 , E_2 , E_3 соответственно. Параметры стехиометрической смеси $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$ даны в строке $c(f) = 0.5714 \approx 0.57$. Для стехиометрической смеси дополнительно к представленным в таблице величинам приведем также такие важные параметры, как показатели адиабаты исходной смеси $\gamma_0 = 1.3486$ и продуктов детонации $\gamma_f = 1.2099$ (замороженный) и $\gamma_e = 1.176$ (равновесный), удельные теплоемкости $(c_p)_f = 7.69$ кал/(моль · град), $(c_p)_f = 11.46$ кал/(моль · град) и $(c_p)_e = 37.3$ кал/(моль · град), степень сжатия продуктов детонации $\sigma = \rho/\rho_0 = 1.8512$, замороженная (высокочастотная) скорость звука в продуктах $c_f = 1370$ м/с, диаметр летящего со скоростью детонации тела для инициирования детонации в облаке смеси $d_w > 46$ мм.

Для наглядности на рис. 1 представлены зависимости скорости детонации D_0 (линия 1), удельного энергосодержания смеси Q_g (линия 2) и температуры продуктов детонации T (линия 3) от концентрации аммиака в смеси. Вертикальная штриховая линия соответствует стехиометрической смеси, горизонтальная — тротильный эквивалент энергии. Обращаем внимание на то, что максимальная температура $T_{\max} \approx 3450$ К достигается в продуктах детонации стехиометрической смеси, максимумы остальных параметров сдвинуты в сторону обогащенных смесей: $(Q_g)_{\max} \approx 1246$ кал/г и $D_{\max} \approx 2546$ м/с фиксируются при $c(f) \approx 0.65$. На рис. 2 приведены безразмерные давление, энергосодержание и температура с теми же особенностями поведения: уменьшением параметров при переходе к пределам и наличием максимумов внутри области существования детонации — $P_{\max} \approx 27.6$, $q_{\max} \approx 35.5$ при $c(f) \approx 0.60$ и $\theta_{\max} \approx 11.6$ при стехиометрии.

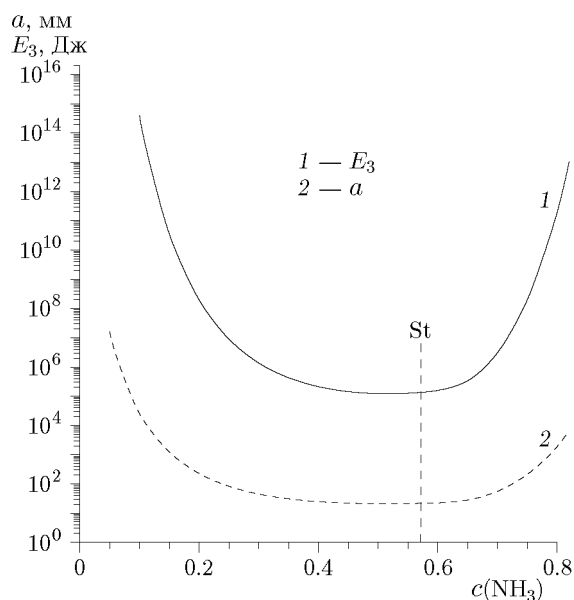


Рис. 3

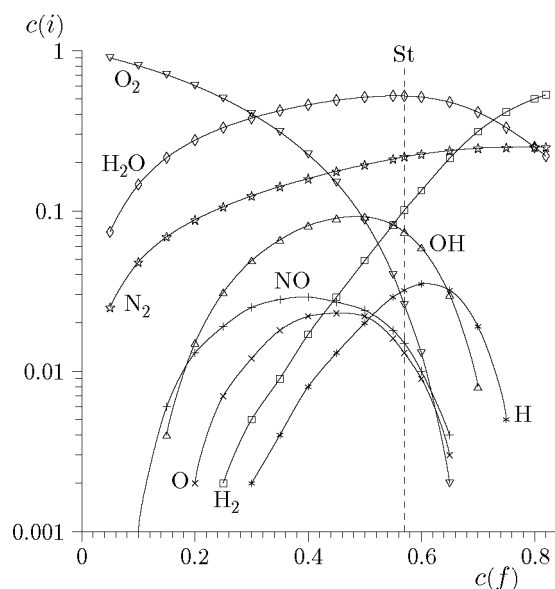


Рис. 4

Рис. 3. Характерный размер детонационной ячейки и критическая энергия инициирования сферической детонации в зависимости от молярной концентрации топлива в смесях аммиак — кислород

Рис. 4. Молярный состав основных продуктов детонации в зависимости от молярной концентрации топлива в исходных смесях аммиак — кислород

На рис. 3 представлены зависимости размера детонационной ячейки a и критической энергии инициирования сферической детонации E_3 с типичным нарастанием величин при сдвиге концентрации к пределам (U-образная форма). Обращает на себя внимание достаточно широкая область концентраций с примерно одинаковым размером детонационных ячеек $a \approx 20 \div 30$ мм. Аналогичное поведение характерно и для критической энергии инициирования $E_3 \approx 120 \div 150$ ккал, что эквивалентно примерно $28 \div 36$ кг ТНТ. Это означает, что смесь аммиак — кислород является даже более трудндетонируемой по сравнению со стехиометрической метановоздушной смесью ($0,5\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 3,76\text{N}_2$, $m_3 \approx 17$ кг ТНТ). Другими словами, даже стехиометрическая смесь аммиак — кислород может эффективно сгорать в режиме дозвукового турбулентного горения без каких-либо попыток перехода горения в детонацию, а при удалении от стехиометрии переход будет еще более затруднен. А поскольку удельное энергосодержание стехиометрической смеси аммиак — кислород $Q_g \approx 1200$ кал/г заметно превышает аналогичную величину для стехиометрической метановоздушной смеси $Q_g \approx 560$ кал/г, то повышенный интерес к использованию аммиака в качестве топлива становится абсолютно оправданным.

На рис. 4 представлена важная с экологической точки зрения информация о равновесном составе продуктов детонации смесей аммиак — кислород. При идеализированной реакции $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$ в продуктах должны образоваться азот с молярной концентрацией $[\text{N}_2] = 0,25$ и водяной пар с $[\text{H}_2\text{O}] = 0,75$. При высокой температуре продуктов водяной пар распадается на атомы, следствием чего является снижение его концентрации ($[\text{H}_2\text{O}] \approx 0,521$) и появление в продуктах активных атомов O , H , OH . В свою очередь, активный кислород эффективно взаимодействует с азотом, понижая его концентрацию до $[\text{N}_2] \approx 0,218$ и образуя монооксид азота с концентрацией $[\text{NO}] \approx 0,015$. Из рис. 4 хорошо видно, что состав продуктов при условии химического равновесия существенно от-

Таблица 2

Параметры продуктов сгорания смесей аммиак — кислород
при различных режимах в зависимости от молярных концентраций топлива

$c(f)$	$(c_f)_V$, м/с	P_V	T_V , К	$(Q_g)_V$, кал/г	$(c_f)_p$, м/с	T_p , К	$(Q_g)_p$, кал/г	$(D_0)_{df}$, м/с	$(c_f)_{df}$, м/с	T_{df} , К	$(Q_g)_{df}$, кал/г
0.05	578	3.2	947	122	531	790	122	104	495	682	122
0.1	726	5.1	1 475	250	662	1 213	250	79.9	620	1 059	250
0.2	923	8.0	2 271	504	850	1 916	518	61.8	806	1 713	523
0.3	1 053	10.0	2 739	727	980	2 381	769	54.7	942	2 202	794
0.4	1 159	11.6	3 028	934	1 082	2 650	990	51.6	1 046	2 498	1 037
0.5	1 260	13.0	3 220	1 141	1 174	2 806	1 200	50.1	1 138	2 667	1 263
0.57	1 327	13.8	3 272	1 272	1 234	2 843	1 332	49.7	1 197	2 708	1 404
0.6	1 350	14.0	3 251	1 306	1 254	2 822	1 368	49.8	1 216	2 683	1 441
0.7	1 372	13.3	2 807	1 219	1 261	2 368	1 253	54.5	1 202	2 149	1 273
0.8	1 233	9.6	1 790	766	1 111	1 433	766	70.2	1 040	1 244	766

личается от идеализированного состава и заметно меняется при изменении концентрации топлива. Расчеты позволили выявить концентрационные области, где в продуктах детонации образуются оксиды азота, причем видно, что их концентрация достигает максимума при обеднении смеси: $[\text{NO}]_{\max} \approx 0.03$ при $c(\text{NH}_3) \approx 0.4$ по сравнению с $[\text{NO}] \approx 0.015$ для стехиометрической смеси с концентрацией $c(\text{NH}_3) \approx 0.57$. Наличие максимумов наблюдается и для атомов О, Н и радикала ОН, причем при различных концентрациях аммиака. Можно заметить, что по мере увеличения концентрации аммиака активно расходуется молекулярный кислород (в продуктах стехиометрической смеси молярная концентрация O_2 упала до величины $[\text{O}_2] \approx 0.026$), возрастает доля молекулярного азота. Концентрация водяного пара также характеризуется наличием максимума $[\text{H}_2\text{O}] \approx 0.52$, причем этот максимум характерен для стехиометрической смеси.

С учетом вышесказанного о трудностях инициирования детонации в смесях аммиак — кислород в табл. 2 для сравнения представлены данные для других известных режимов сгорания горючих смесей: мгновенный взрыв в постоянном объеме ($V = \text{const}$, индекс V); сгорание при постоянном давлении ($p = \text{const}$, индекс p); сгорание в дозвуковом дефлаграционном режиме (индекс df). Последний режим соответствует турбулентному горению, допускаемому законами сохранения. Кроме общеизвестного высокого давления в продуктах детонации и пониженного давления в продуктах дефлаграции, особенностями этих процессов является то, что максимальное удельное энерговыделение реализуется в продуктах дефлаграционного горения — $(Q_g)_{df} \approx 1 440$ кал/г, а температура максимальна в продуктах детонации стехиометрической ($c(f) = 0.57$) смеси — $T_{\max} \approx 3 450$ К, здесь же максимальна скорость звука $(c_f)_{\max} \approx 1 370$ м/с (которой пропорционален удельный импульс).

3.2. Влияние начального давления

В табл. 3, 4 представлены некоторые важнейшие параметры различных режимов сгорания стехиометрической смеси аммиак — кислород (детонация, $V = \text{const}$, $p = \text{const}$, дефлаграция) при начальном давлении $p_0 = 0.1, 1$ и 10 атм и температуре $T_0 = 298$ К. При

Таблица 3
Параметры детонации стехиометрической смеси аммиак — кислород
при изменении начального давления ($T_0 = 298\text{ K}$)

p_0 , атм	D_0 , м/с	P	u , м/с	θ	M_0	μ , г/моль	T , К	q	Q_g , кал/г	a , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0.1	2 363	25.4	1 092	10.5	6.26	18	3 132	30.7	1 046	258	40	5 970	$2.22 \cdot 10^7$
1	2 453	27.2	1 128	11.6	6.5	18.5	3 449	35.1	1 197	16	23	219	45 000
10	2 536	28.9	1 161	12.7	6.72	19	3 773	39.9	1 359	1.1	15	9	112

Таблица 4
Параметры продуктов реакции стехиометрической смеси аммиак — кислород
при различных режимах ее протекания и изменении начального давления смеси

p_0 , атм	$(cf)^V$, м/с	P_V	θ_V	T_V , К	$(Q_g)^V$, кал/г	μ_V , г/моль	q_V	$(cf)_p$, м/с	θ_p	T_p , К	$(Q_g)_p$, кал/г	μ_p , г/моль	q_p	$(D_0)_{df}$, м/с	θ_{df}	μ_{df} , г/моль	T_{df} , К	q_{df}	$(Q_g)_{df}$, кал/г
0.1	1 289	12.9	10	2 989	1 129	18.2	33.1	1 203	8.8	2 628	1 210	18.4	35.5	51.1	8.44	18.7	2 517	37.8	1 288
1	1 327	13.8	11	3 272	1 272	18.7	37.3	1 234	9.5	2 843	1 332	18.8	39.1	49.7	9.08	19	2 708	41.2	1 404
10	1 362	14.6	11.9	3 558	1 420	19.1	41.7	1 263	10.3	3 062	1 458	19.2	42.8	48.4	9.71	19.4	2 896	44.6	1 521

увеличении p_0 основные газодинамические параметры (скорость, давление, температура) возрастают, наиболее сильный рост наблюдается при характерном размере детонационной ячейки $a \sim 1/p_0$ и критических энергиях инициирования $E_\nu \sim 1/(p_0)^{\nu-1}$.

3.3. Влияние начальной температуры

Параметры детонации и других режимов сгорания смеси представлены в табл. 5 и 6 соответственно. На рис. 5 приведены зависимости скорости детонационной волны, удельного энерговыделения и температуры продуктов при различных начальных температурах стехиометрической смеси аммиак — кислород. Видно, что скорость детонации D_0 незначительно убывает при повышении T_0 в указанном диапазоне. Температура продуктов детонации сначала уменьшается с ростом T_0 , проходит через «неглубокий» минимум в области $T_0 \approx 900$ К и вновь увеличивается. Особо отметим, что значение $T_0 \approx 900$ К близко к температуре самовоспламенения $T_{s-ign} = 650 + 273 \approx 920$ К. Заметно убывают число Маха детонационной волны и давление продуктов при увеличении начальной температуры, а также заметно уменьшается энерговыделение смеси Q_g . Нетрадиционно ведут себя размер детонационной ячейки и критическая энергия инициирования детонации — они характеризуются кривыми с максимумами при $T_0 \approx 500$ К (рис. 6).

На рис. 7 представлены данные о составе продуктов детонации стехиометрической смеси аммиак — кислород в зависимости от начальной температуры. Как и при изменении концентрации аммиака, здесь при повышении температуры также наблюдается распад молекул водяного пара. Уменьшение концентрации водяного пара приводит к эквивалентному увеличению концентрации атомов кислорода и водорода, которые начинают взаимодействовать в горючей системе с образованием промежуточных радикалов OH, молекулярных O_2 и H_2 . Взаимодействие кислорода с молекулярным азотом приводит к уменьшению его молярной концентрации и появлению токсичного NO.

Что касается экспериментального исследования системы аммиак — кислород, следует отметить, что из-за токсичности аммиака количество экспериментальных работ по дето-

Таблица 5

Параметры детонации стехиометрической смеси аммиак — кислород
при различных начальных температурах ($p_0 = 1$ атм)

T_0 , К	D_0 , м/с	P	u , м/с	θ	M_0	T , К	q	Q_g , кал/г	a , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
200	2 475	40.9	1 144	17.5	7.87	3 491	52.5	1 242	9.0	17.5	101.0	11 560
250	2 463	32.6	1 136	13.9	7.07	3 467	42.0	1 218	12.7	20.8	161.0	26 040
298	2 453	27.2	1 128	11.6	6.5	3 449	35.1	1 197	16.0	23.3	219.4	44 960
400	2 436	20.1	1 113	8.6	5.65	3 421	26.0	1 157	21.5	26.2	308.0	85 880
600	2 410	13.3	1 086	5.7	4.65	3 393	16.8	1 083	24.3	24.7	293.0	96 690
800	2 391	9.9	1 061	4.2	4.04	3 383	12.0	1 008	20.4	19.1	175.2	51 560
1 000	2 375	8.0	1 038	3.4	3.62	3 383	9.0	930	14.9	13.8	86.8	20 260
1 200	2 362	6.6	1 016	2.8	3.31	3 388	7.0	849	10.4	9.8	41.2	7 383
1 500	2 345	5.3	984	2.3	2.96	3 404	4.8	720	6.1	6.2	14.6	1 831
1 800	2 332	4.5	952	1.9	2.7	3 423	3.3	583	3.8	4.5	6.4	620

Таблица 6

Параметры продуктов реакции стехиометрической смеси аммиак — кислород
при различных режимах ее протекания и изменении начальной температуры смеси

T_0 , К	c_0 , м/с	P_V	θ_V	T_V , К	$(Q_g)_V$, кал/г	q_V	θ_p	T_p , К	$(Q_g)_p$, кал/г	q_p	D_{df} , м/с	T_{df} , К	q_{df}	$(Q_g)_{df}$, кал/г
200	315	20.6	16.5	3 308	1 313	55.5	14.2	2 830	1 353	57.2	33.2	2 693	60.2	1 425
250	348	16.5	13.1	3 287	1 291	44.5	11.4	2 836	1 343	46.3	41.6	2 700	48.7	1 415
298	378	13.8	11.0	3 272	1 272	37.3	9.5	2 843	1 332	39.1	49.7	2 708	41.2	1 404
400	432	10.3	8.1	3 250	1 234	27.7	7.2	2 858	1 307	29.4	66.9	2 723	31.0	1 381
600	519	6.9	5.4	3 229	1 164	18.1	4.8	2 890	1 253	19.5	101	2 756	20.7	1 330
800	592	5.2	4.0	3 224	1 093	13.1	3.7	2 923	1 190	14.2	135	2 791	15.2	1 271
1 000	656	4.2	3.2	3 228	1 018	9.9	3.0	2 957	1 122	10.9	170	2 826	11.7	1 205
1 200	714	3.6	2.7	3 237	940	7.7	2.5	2 991	1 047	8.6	204	2 862	9.3	1 133
1 500	793	2.9	2.2	3 256	816	5.4	2.0	3 041	924	6.2	257	2 915	6.8	1 015
1 800	865	2.5	1.8	3 280	684	3.8	1.7	3 090	792	4.4	309	2 966	5.0	887

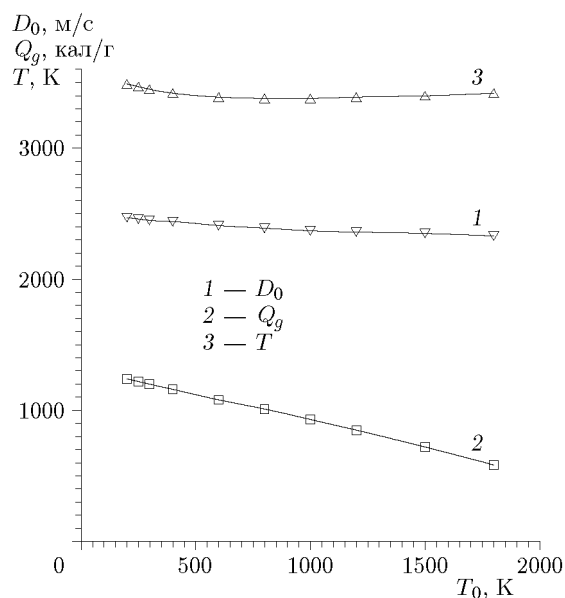


Рис. 5

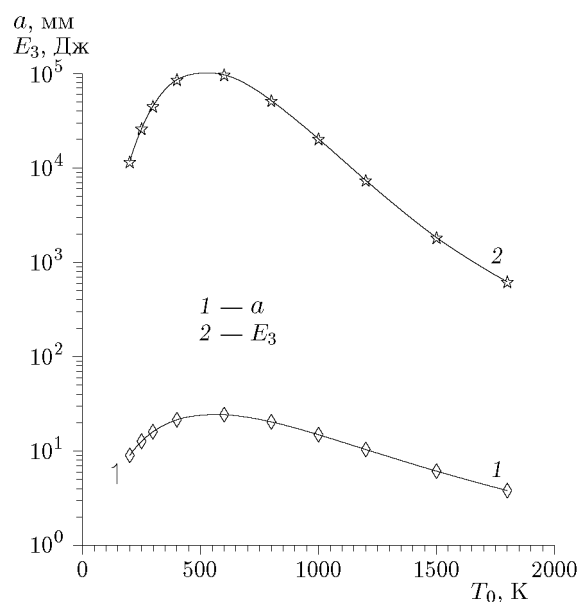


Рис. 6

Рис. 5. Скорость детонации, удельное энергосодержание и температура продуктов в зависимости от начальной температуры стехиометрической смеси аммиак — кислород

Рис. 6. Характерный размер детонационной ячейки и критическая энергия иницирования сферической детонации в зависимости от начальной температуры стехиометрической смеси аммиак — кислород

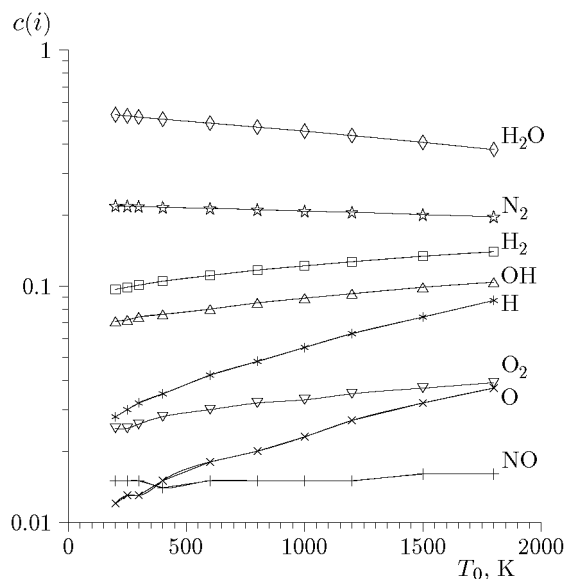


Рис. 7. Молярный состав основных продуктов детонации при изменении начальной температуры в стехиометрической смеси аммиак — кислород

нации аммиачных смесей сильно ограничено (несколько десятков). Основными коллективами являются исследователи Калифорнийского технологического института (США) и Орлеанского университета (Франция), опубликовавшие данные о скорости детонации и размере детонационных ячеек (см., например, [14, 15]). Анализ экспериментальных данных и их соотношение с представленными результатами расчетов предполагается провести в отдельной статье, тем более что сами авторы [14, 15] отметили сильный разброс в полученных ими величинах.

ВЫВОДЫ

1. Представлены данные о базовых газодинамических параметрах горючих систем аммиак — кислород для различных режимов горения и детонации при изменении соотношения горючее/окислитель, при изменении начального давления и начальной температуры смеси.

2. Представлены данные о размерах детонационных ячеек в диапазоне концентраций топлива от нижнего до верхнего концентрационного предела, а также при изменении начальных значений давления и температуры. Данные о размере ячеек позволяют оценить геометрические масштабы зон реакции, размеры камер сгорания, критические диаметры дифракции.

3. Представлены данные о критической энергии инициирования детонации, являющейся мерой опасности горючих систем. Система аммиак — кислород может быть отнесена к трудноинициируемым с малой вероятностью несанкционированного перехода горения в детонацию, что свидетельствует о перспективности управляемого сжигания смесей аммиак — кислород (воздух) в энергетических установках.

4. Определены концентрационные пределы образования NO в продуктах горения и детонации, что позволяет целенаправленно предпринимать дальнейшие меры к снижению токсичных оксидов азота в интересах экологических требований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-543 от 24.04.2024).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Васильев А. А.** Ячеистые структуры многофронтной детонационной волны и инициирование (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 1. — С. 9–30. — EDN: TJHZGN.
2. **Васильев А. А., Васильев В. А.** Основные параметры детонации водородных смесей. Часть I // Физика горения и взрыва. — 2024. — Т. 60, № 3. — С. 76–90. — DOI: 10.15372/FGV2023.9314. — EDN: JVEZEN.
3. **Васильев А. А., Васильев В. А.** Основные параметры детонации водородных смесей. Часть II // Физика горения и взрыва. — 2024. — Т. 60, № 3. — С. 91–103. — DOI: 10.15372/FGV2023.9316. — EDN: LWIPLG.
4. **Васильев А. А.** Детонационные свойства предельных углеводородов // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 6. — С. 82–90. — EDN: MBZVNR.
5. **Химическая энциклопедия:** в 5 т. / под ред. И. Л. Кнунянца. — М.: Сов. энцикл., 1988.
6. **Takeyama T., Miyama H.** Kinetic studies of ammonia oxidation in shock waves. I. The reaction mechanism for the induction period // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1965. — V. 38, N 10. — P. 1670–1674. — DOI: 10.1246/bcsj.38.1670.
7. **Takeyama T., Miyama H.** A shock-tube study of the ammonia-oxygen reaction // Symp. (Int.) Combust. — 1967. — V. 11, N 1. — P. 845–852. — DOI: 10.1016/S0082-0784(67)80210-8.
8. **Bradley J. N., Butlin R. N., Lewis D.** Oxidation of ammonia in shock waves // Trans. Faraday Soc. — 1968. — V. 64. — P. 71–77.
9. **Bull D. C.** A shock tube study of the oxidation of ammonia // Combust. Flame. — 1968. — V. 12, N 6. — P. 603–610. — DOI: 10.1016/0010-2180(68)90079-5.
10. **Drummond L. J., Hiscock S. W.** Shock-initiated exothermic reactions II. The oxidation of ammonia // Aust. J. Chem. — 1967. — V. 20, N 5. — P. 825–836. — DOI: 10.1071/CH9670825.
11. **Drummond L. J.** High temperature oxidation of ammonia // Combust. Sci. Technol. — 1972. — V. 5, N 1. — P. 175–182. — DOI: 10.1080/00102207208952518.
12. **Солоухин Р. И.** Ударные трубы для физико-химических исследований. — Новосибирск: Наука, 1966.
13. **Заманский В. М., Борисов А. А.** Механизм и промотирование самовоспламенения перспективных топлив. — М.: ВИНТИ, 1989. — (Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ; Т. 19).
14. **Kaneshige M., Schultz E., Pfahl U. J., Shepherd J. E., Akbar R.** Detonations in mixtures containing nitrous oxide // 22nd Int. Symp. on Shock Waves, Imperial College, London, UK, July 18–23, 1999. — Paper 1640.
15. **Mével R., Davidenko D., Lafosse F., Chaumeix N., Dupré G., Paillard C.-E., Shepherd J.-E.** Detonation in hydrogen–nitrous oxide–diluent mixtures: An experimental and numerical study // Combust. Flame. — 2015. — V. 162, N 5. — P. 1638–1649. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2014.11.026.

Поступила в редакцию 10.07.2024.

Принята к публикации 21.08.2024.