

УДК 534.222.2 + 536.46 + 661.215.1

ВЗРЫВНЫЕ АСПЕКТЫ ОКСИДОВ АЗОТА

А. А. Васильев^{1,2}, В. А. Васильев¹

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

²Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Оксиды азота N_xO_y , как экологически опасные вещества, давно привлекают пристальное внимание исследователей. Помимо этого, они еще и представляют собой системы из топливного и окислительного компонентов (монотоплива). Такие монотоплива способны взрываться, что необходимо учитывать при оценках их взрывобезопасности. В статье представлены важные для оценок опасности параметры горения и детонации наиболее известных газообразных оксидов азота при их взаимодействии с кислородом.

Ключевые слова: оксиды азота, монотоплива, параметры горения и детонации, состав продуктов, критические энергии инициирования, детонационные ячейки.

DOI 10.15372/FGV2024.9504

EDN NBDEXL

ВВЕДЕНИЕ

При нормальных условиях наиболее известны шесть стабильных соединений азота с кислородом: газообразный оксид диазота N_2O (закись азота, «веселящий газ», токсичный при высоких концентрациях), монооксид азота NO (бесцветный ядовитый газ), триоксид диазота N_2O_3 (жидкость), диоксид азота NO_2 (бурый ядовитый газ) и его димер N_2O_4 (газ), пентаоксид диазота N_2O_5 (кристалл) (см., например, [1]). Особенностью данных соединений является то, что каждое из них представляет собой систему взаимосвязанных топливного (N) и окислительного (O) компонентов, т. е. это готовая реакционная смесь (монотопливная система), и она должна быть исследована с точки зрения взрывобезопасности. К сожалению, авторам не удалось найти работ, посвященных непосредственно исследованию детонационных характеристик указанных монотоплив. Чаще всего оксиды азота использовались лишь в качестве добавок к известным топливам либо как промежуточные вещества в ходе химических реакций азотсодержащих компонентов смеси (например, азот в составе воздуха). Например, в [2] закись азота N_2O добавлялась к смесям традиционных топлив $H_2-CH_4-NH_3-O_2-N_2-N_2O$, а в [3–5] как к углеводородным топливам, так и к водороду добавлялись еще и оксиды азота NO_2/N_2O_4 .

В [6] для смеси газообразный нитрометан — кислород ($CH_3NO_2-O_2$), где азотные оксиды «вырабатываются» в ходе химической реакции, была обнаружена нетрадиционная двухмасштабная ячеистая структура, когда на следовом отпечатке фиксировались два характерных масштаба детонационной ячейки — большой и маленький (с различием на порядок). По первоначальному мнению авторов [3–5], эффект двухмасштабности ячеек связан со специфическим воздействием оксидов азота, а именно — с двумя реакциями, заметно различающимися временем индукции: быстрой реакцией $NO_2 + H \rightarrow NO + OH$ и медленной $NO + NO \rightarrow N_2 + O_2$. В [7], в отличие от выводов [3–5] о главенствующей роли оксидов азота в образовании бифуркационных структур, было показано, что подобные двухразмерные ячеистые структуры могут наблюдаться во многих системах, где один

из присутствующих топливных компонентов разлагается с экзотермическим эффектом. Такие вещества обеспечивают начальную стадию выделения энергии и развитие неустойчивости непосредственно на головном фронте детонационной волны (ДВ), перед основной стадией немонотонного (двухступенчатого) энерговыделения. Вывод авторов [7] основан на общих законах развития неустойчивости динамических систем, где смеси, использованные в [3–5], выступают как частный случай.

В любой газообразной азотно-кислородной монотопливной системе для запуска химической реакции при соударениях однотипных молекул необходимо обеспечить распад монотопливного соединения из молекулярного состояния N_xO_y с отрывом атомов кислорода или азота и образованием атомно-молекулярной системы частиц. Первоначальную стадию отрыва атомов от молекул традиционно осуществляют с помощью внешнего инициатора, при этом необходимо ввести такое количество внешней энергии, которое обеспечит «достаточное» количество активных частиц, способное запустить «химическое» энерговыделение смеси и переход на самоподдерживающийся режим распространения волны химической реакции. Следует отметить, что энергия внешнего инициатора должна превышать энергию связи исходного монотоплива, а «химической энергией» смеси будет выступать энергия, выделяющаяся при объединении образовавшихся атомов в молекулы (реакции рекомбинации), численно равная энергии разрыва молекулярной связи на атомы. Например, энергия разрыва (диссоциации) молекулы O_2 (двойная связь) на атомы O равна 498 кДж/моль, молекулы N_2 (тройная связь) на атомы N — 945 кДж/моль, а молекулы NO на атомы N и O — 632 кДж/моль (промежуточное значение) [8].

Химические и экологические аспекты оксидов азота изучены достаточно подробно, и результаты этих исследований опубликованы в многочисленных статьях и монографиях. Что касается взрывных аспектов этих монотопливных систем, то информация о них крайне скучна и противоречива. Это относится не только к кинетическим аспектам протекания химических реакций, но и к газодинамическим параметрам течения. Детальная кинетическая схема элементарных реакций с участием атомов азота до сих пор является дискуссионной (например, [9]), и в нее продолжают вноситься новые данные. Следует отметить, что использование высоких значений энергии, выделяющейся при объединении атомов азота в молекулы, является базовой идеей при создании новых энергоэффективных азотсодержащих взрывчатых веществ.

В данной статье приведены результаты малоисследованных взрывных аспектов монотопливных систем на основе газообразных оксидов азота NO , N_2O , NO_2 .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Табл. 1–3 содержат данные о параметрах детонации в смесях $NO-O_2$, N_2O-O_2 , NO_2-O_2 . В первых столбцах представлены молярная концентрация конкретного оксида азота в смеси $c(N_xO_y)$, молекулярная масса μ_0 , скорость звука c_0 в исходной смеси, скорость ДВ D_0 , в остальных столбцах — параметры продуктов детонации: давление $P = p/p_0$, массовая скорость u , температура $\theta = T/T_0$, скорость звука (замороженная) c_f , число Маха M_0 ДВ, молекулярная масса μ , динамический напор ρu^2 , температура T , тепловыделение смеси $q = Q_g/c_0^2$, удельное энерговыделение смеси Q_g . Выбор топливно-кислородных смесей обусловлен их большей взрывоопасностью по сравнению с топливно-воздушными смесями.

Параметры в верхней строке таблиц соответствуют данному оксиду азота как монотопливу. Совместно с молекулярным кислородом стехиометрическими являются следующие смесевые композиции: $2NO + O_2 = N_2 + 2O_2$ ($c(NO) = 0.667$); $N_2O + O_2 = N_2 + 1.5O_2$ ($c(N_2O) = 0.5$); $2NO_2 + O_2 = N_2 + 3O_2$ ($c(NO_2) = 0.667$), данные для стехиометрических смесей представлены в соответствующих строках таблиц. Для стехиометрических

Таблица 1

Параметры детонации и ее продуктов
при различных молярных концентрациях NO в системах с кислородом

$c(\text{NO})$	μ_0 , г/моль	c_0 , м/с	D_0 , м/с	P	u , м/с	θ	c_f , м/с	M_0	μ , г/моль	ρu^2 , атм	T , К	q	Q_g , кал/г
1	30	341	1 913	20.8	856	11.2	1 103	5.61	29.3	16.3	3 350	20.3	564
0.9	30.2	340	1 848	19.5	823	10.7	1 066	5.44	29.7	15.1	3 179	19.2	529
0.8	30.4	339	1 778	18.1	786	10	1 026	5.25	30.1	13.8	2 988	17.9	490
0.7	30.6	338	1 699	16.6	744	9.29	982	5.03	30.5	12.3	2 771	16.3	445
0.667	30.7	337	1 671	16.0	728	9.03	967	4.95	30.6	11.8	2 691	15.8	428
0.6	30.8	336	1 609	14.9	694	8.45	933	4.78	30.8	10.7	2 518	14.5	393
0.5	31	335	1 503	13.0	638	7.48	876	4.48	31	9.0	2 229	12.4	335
0.4	31.2	334	1 378	11.0	575	6.39	809	4.12	31.2	7.2	1 906	10.1	271
0.3	31.4	333	1 231	8.8	502	5.23	731	3.69	31.4	5.5	1 558	7.7	204
0.2	31.6	332	1 053	6.6	414	3.98	639	3.17	31.6	3.7	1 187	5.2	136
0.1	31.8	331	823	4.2	299	2.65	524	2.48	31.8	1.8	789	2.6	68

Таблица 2

Параметры детонации и ее продуктов
при различных молярных концентрациях N₂O в системах с кислородом

$c(\text{N}_2\text{O})$	μ_0 , г/моль	c_0 , м/с	D_0 , м/с	P	u , м/с	θ	c_f , м/с	M_0	μ , г/моль	ρu^2 , атм	T , К	q	Q_g , кал/г
1	44	267	1 699	23.4	742	8.77	976	6.36	29.3	17.6	2 614	25.4	433
0.9	42.8	272	1 648	21.4	716	8.33	949	6.06	29.5	15.9	2 485	22.9	404
0.8	41.6	277	1 592	19.4	688	7.86	918	5.75	29.7	14.2	2 344	20.4	374
0.7	40.4	282	1 529	17.3	656	7.34	885	5.42	29.9	12.4	2 188	17.9	340
0.6	39.2	288	1 457	15.3	619	6.76	846	5.06	30.2	10.7	2 014	15.3	304
0.5	38	294	1 374	13.1	577	6.1	802	4.68	30.4	8.9	1 819	12.8	263
0.4	36.8	300	1 275	11.0	527	5.37	750	4.25	30.7	7.1	1 600	10.2	219
0.3	35.6	307	1 155	8.8	468	4.53	688	3.76	31	5.4	1 351	7.6	171
0.2	34.4	314	1 004	6.5	393	3.58	611	3.2	31.3	3.6	1 068	5.0	118
0.1	33.2	322	798	4.1	288	2.48	510	2.48	31.6	1.8	740	2.5	61

смесей замороженные и равновесные теплоемкости исходной смеси и продуктов детонации следующие: NO — $c_p = 6.87$ кал/(моль · К), $(c_p)_f = 9.07$ кал/(моль · К), $(c_p)_e = 18.15$ кал/(моль · К); N₂O — $c_p = 9.41$ кал/(моль · К), $(c_p)_f = 8.96$ кал/(моль · К), $(c_p)_e = 10.79$ кал/(моль · К); NO₂ — $c_p = 8.94$ кал/(моль · К), $(c_p)_f = 8.54$ кал/(моль · К), $(c_p)_e = 8.66$ кал/(моль · К).

Таблица 3

Параметры детонации и ее продуктов
при различных молярных концентрациях NO_2 в системах с кислородом

$c(\text{NO}_2)$	μ_0 , г/моль	c_0 , м/с	D_0 , м/с	P	u , м/с	θ	c_f , м/с	M_0	μ , г/моль	ρu^2 , атм	T , К	q	Q_g , кал/г
1	46	263	1 205	12.2	499	4.75	707	4.58	30.7	7.99	1 415	11.3	188
0.9	44.6	268	1 170	11.1	482	4.52	690	4.36	30.8	7.19	1 348	10.1	174
0.8	43.2	274	1 132	10.1	462	4.28	670	4.14	30.9	6.39	1 275	9.0	160
0.7	41.8	279	1 089	9.1	441	4.01	649	3.9	31	5.58	1 196	7.8	145
0.667	41.3	281	1 074	8.8	433	3.92	641	3.82	31	5.31	1 168	7.4	140
0.6	40.4	285	1 041	8.1	416	3.72	624	3.65	31.1	4.78	1 109	6.6	129
0.5	39	291	985	7.0	388	3.4	597	3.38	31.2	3.97	1 015	5.5	111
0.4	37.6	298	921	6.0	356	3.05	565	3.09	31.3	3.17	910	4.3	92
0.3	36.2	305	844	4.9	316	2.66	528	2.77	31.5	2.36	794	3.2	72
0.2	34.8	313	749	3.8	265	2.22	484	2.39	31.6	1.55	663	2.1	50
0.1	33.4	321	620	2.6	193	1.71	426	1.93	31.8	0.74	511	1.1	26

На рис. 1 дополнительно к табличным данным приведены соответствующие графики параметров детонации D_0 , T , Q_g , $P = p/p_0$ в зависимости от молярной доли оксида азота N_xO_y в смеси. Видно, что среди рассмотренных оксидов азота NO обеспечивает максимальные значения D_0 , T и Q_g , однако уступает закиси азота N_2O первенство в давлении продуктов детонации P .

Максимальные параметры реализуются для чистых монотоплив, при добавлении кислорода значения уменьшаются по мере увеличения концентрации O_2 . Еще одна особенность — удельная энергия азидов азота в смеси с кислородом практически такая же, как у традиционных обедненных топливно-воздушных смесей, и заметно уступает тротиловому эталону.

Особый интерес представляют данные о молярных концентрациях основных продуктов детонации смеси $\text{NO}-\text{O}_2$, представленные на рис. 2, в зависимости от молярной концентрации NO в исходной смеси. Видно, что в продуктах детонации 100%-го NO образуются примерно одинаковые количества N_2 ($c = 0.450$) и O_2 ($c = 0.426$), а также сохраняются максимальные количества токсичного NO ($c = 0.077$) и атомарного O ($c = 0.047$). По мере разбавления NO кислородом монотонное поведение молярных долей NO и O в продуктах детонации нарушается. Аналогичная ситуация наблюдается и в случае системы $\text{N}_2\text{O}-\text{O}_2$ (рис. 3). При детонации 100%-го монотоплива N_2O в продуктах детонации молярные концентрации N_2 и O_2 составляют $c = 0.650$ и $c = 0.315$ соответственно, а NO и $\text{O} - c = 0.032$ и $c = 0.003$ соответственно. Обращает на себя внимание почти постоянный уровень молярной концентрации O в продуктах при любом разбавлении исходного монотоплива N_2O молекулярным кислородом.

На рис. 4 представлены зависимости молярной концентрации NO в продуктах детонации систем с оксидами азота NO и N_2O , для оксида NO_2 количество NO менее 0.001 даже в варианте монотоплива и потому не приведено на рисунке. Последнее обусловлено относительно невысокой температурой газа в зоне индукции ($T_2 = 995$ К) идеализированной ДВ с однородными параметрами, что затрудняет образование NO .

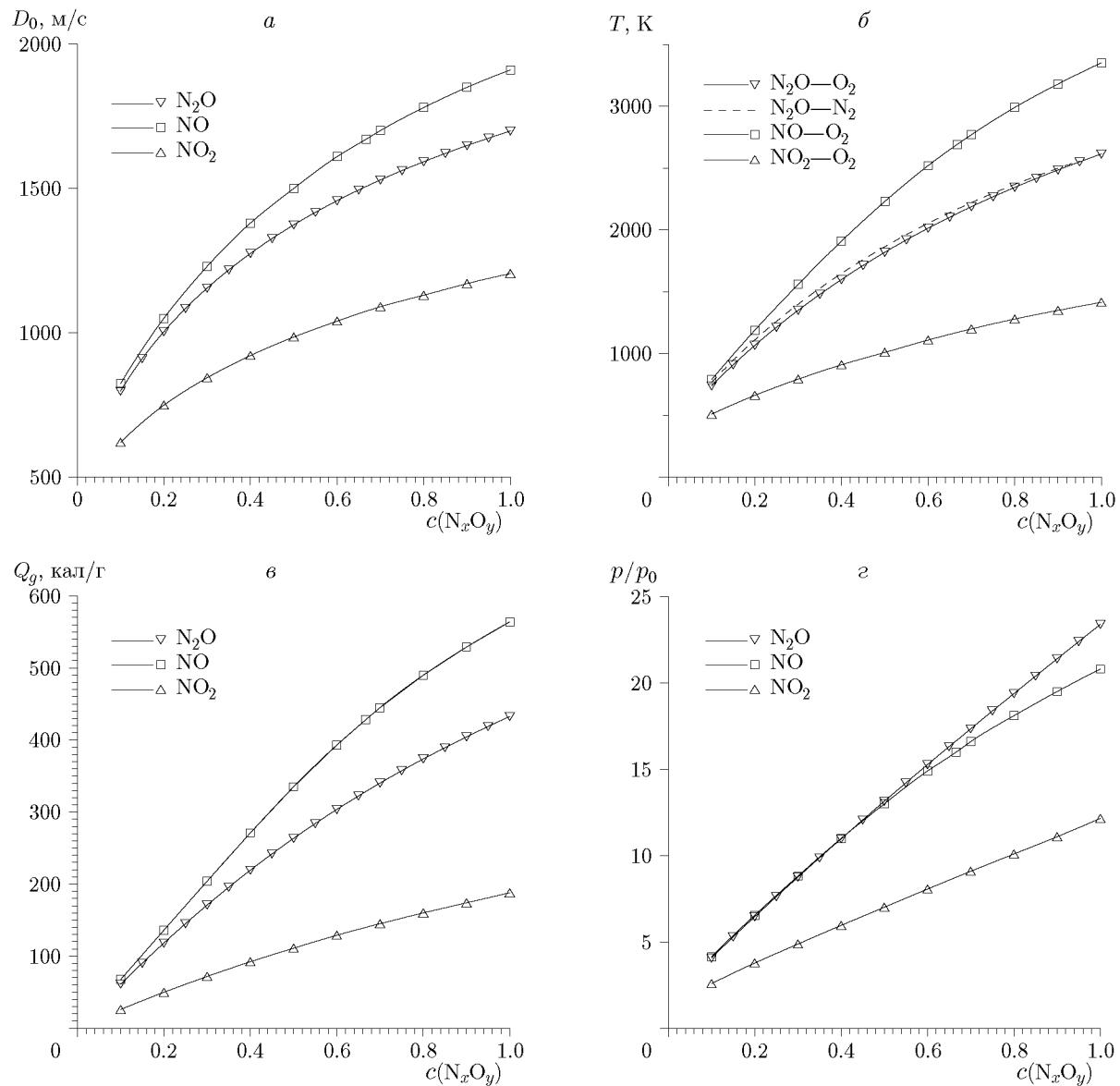


Рис. 1. Скорость детонации (*а*), температура продуктов детонации (*б*), удельное энерговыделение (*в*), безразмерное давление (*г*) в горючих системах $N_xO_y-O_2$ при различных молярных концентрациях N_xO_y :
штриховая линия на рис. 1,*б* — температура продуктов в системе N_2O-N_2

В табл. 4–6 для рассмотренных выше систем дополнительно представлены выборочные данные о газодинамических параметрах продуктов при режиме мгновенного взрыва ($V_0 = \text{const}$), режиме сжигания при постоянном давлении ($p_0 = \text{const}$) и режиме дефлаграционного горения, допускаемого законами сохранения в рамках идеализированной модели ДВ Михельсона — Чепмена — Жуге (условие касания прямой Михельсона к нижней ветви адиабаты энерговыделения горючей смеси). В первом столбце приведена молярная концентрация конкретного оксида азота в смеси $c(N_xO_y)$; в следующих пяти столбцах даны параметры продуктов при режиме $V_0 = \text{const}$ — давление $P = p/p_0$, замороженная скорость звука c_f , температура T , удельное энерговыделение смеси Q_g , молекулярная масса μ ; далее в четырех столбцах — аналогичные параметры продуктов при режиме $p_0 = \text{const}$,

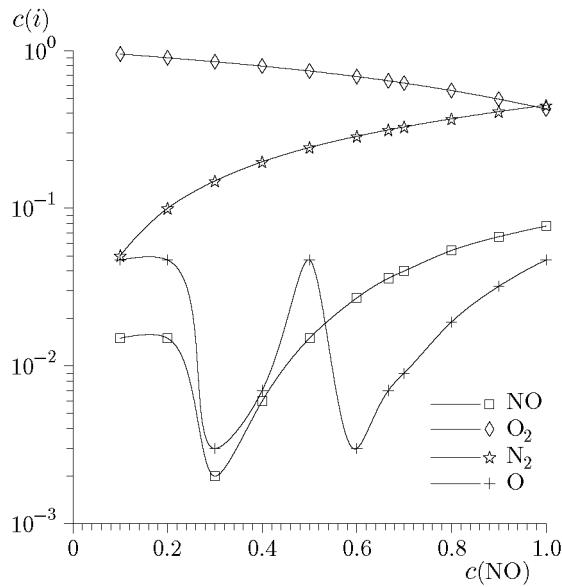


Рис. 2

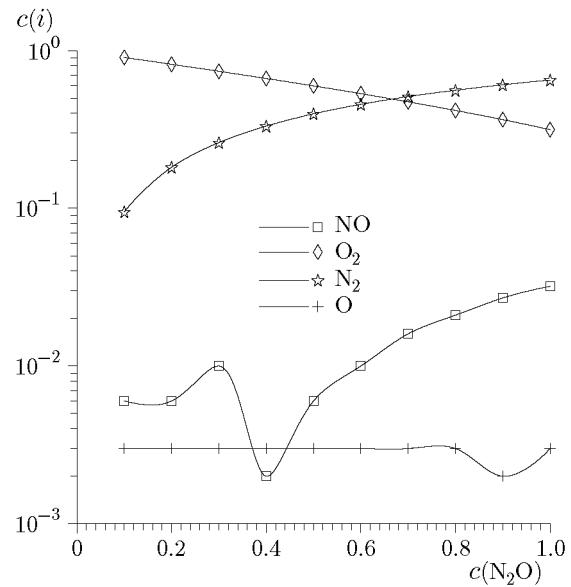


Рис. 3

Рис. 2. Молярный состав основных продуктов детонации системы $\text{NO}-\text{O}_2$ в зависимости от молярной концентрации NO в исходных смесях

Рис. 3. Молярный состав основных продуктов детонации системы $\text{N}_2\text{O}-\text{O}_2$ в зависимости от молярной концентрации N_2O в исходных смесях

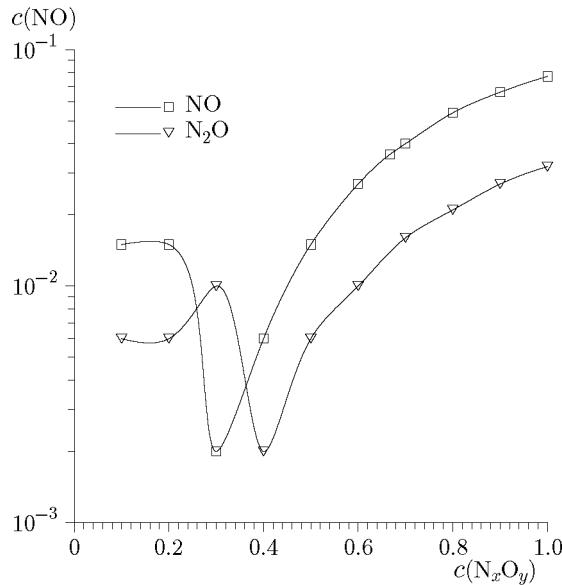


Рис. 4. Молярная концентрация NO в продуктах детонации систем $\text{NO}-\text{O}_2$ и $\text{N}_2\text{O}-\text{O}_2$ при различных концентрациях оксида азота в исходных смесях

а в последних пяти столбцах — параметры продуктов дефлаграционного горения, дозвуковая скорость дефлаграционной волны D_{df} .

Вышеприведенные газодинамические параметры рассчитаны в рамках химической термодинамики при начальном давлении $p_0 = 10^5$ Па и температуре 298 К при условии химического равновесия продуктов реакции. Однако для расчета таких важных параметров, как критическая энергия инициирования, масштаб детонационных ячеек и пропорциональных ему размеров экспериментального оборудования, необходимо привлекать кинетические данные, в первую очередь — коэффициенты формулы Аррениуса для пе-

Таблица 4

Параметры продуктов химической реакции смеси NO—O₂ при различных режимах

$c(\text{N}_2\text{O})$	$V_0 = \text{const}$					$p_0 = \text{const}$					Дефлаграция				
	P	$c_f, \text{ м/с}$	$T, \text{ К}$	$Q_g, \frac{\text{кал}}{\text{Г}}$	$\mu, \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$	$c_f, \text{ м/с}$	$T, \text{ К}$	$Q_g, \frac{\text{кал}}{\text{Г}}$	$\mu, \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$	D_{df}	$c_f, \text{ м/с}$	$T, \text{ К}$	$Q_g, \frac{\text{кал}}{\text{Г}}$	$\mu, \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$	
1	11.9	928	2 360	444	29.3	838	1 912	456	29.3	42	786	1 676	460	29.3	
0.9	10.9	902	2 239	414	29.5	813	1 810	423	29.5	45	762	1 583	426	29.5	
0.8	9.9	872	2 106	381	29.7	786	1 700	388	29.7	48	736	1 483	390	29.7	
0.7	8.9	839	1 960	346	29.9	756	1 579	350	29.9	51	707	1 375	352	29.9	
0.6	7.8	801	1 799	307	30.2	722	1 448	310	30.2	56	674	1 257	311	30.2	
0.5	6.8	758	1 620	266	30.4	683	1 304	267	30.4	62	638	1 130	267	30.4	
0.4	5.7	708	1 419	220	30.7	639	1 146	221	30.7	69	596	990	221	30.7	
0.3	4.6	648	1 195	171	31	587	971	171	31	79	547	836	171	31	
0.2	3.5	575	942	118	31.3	525	776	118	31.3	95	488	667	118	31.3	
0.1	2.3	480	651	61	31.6	445	556	61	31.6	126	414	477	61	31.6	

Таблица 5

Параметры продуктов химической реакции смеси N₂O—O₂ при различных режимах

$c(\text{NO})$	$V_0 = \text{const}$					$p_0 = \text{const}$					Дефлаграция				
	P	$c_f, \text{ м/с}$	$T, \text{ К}$	$Q_g, \frac{\text{кал}}{\text{Г}}$	$\mu, \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$	$c_f, \text{ м/с}$	$T, \text{ К}$	$Q_g, \frac{\text{кал}}{\text{Г}}$	$\mu, \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$	D_{df}	$c_f, \text{ м/с}$	$T, \text{ К}$	$Q_g, \frac{\text{кал}}{\text{Г}}$	$\mu, \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$	
1	10.6	1 060	3 112	604	29.5	975	2 648	651	29.7	52	931	2 422	679	29.9	
0.9	10.0	1 023	2 941	562	29.9	940	2 490	601	30.1	54	893	2 251	620	30.1	
0.8	9.3	983	2 749	515	30.2	901	2 307	544	30.4	56	852	2 060	555	30.4	
0.7	8.5	939	2 529	463	30.5	857	2 099	481	30.6	59	807	1 856	486	30.6	
0.667	8.2	922	2 449	444	30.6	841	2 025	459	30.7	60	791	1 787	463	30.7	
0.6	7.7	888	2 279	404	30.8	808	1 872	414	30.8	63	758	1 645	416	30.8	
0.5	6.7	831	2 001	340	31	753	1 634	345	31	68	706	1 427	346	31	
0.4	5.7	765	1 701	273	31.2	693	1 386	275	31.2	74	648	1 206	275	31.2	
0.3	4.6	690	1 384	205	31.4	626	1 131	205	31.4	84	585	980	205	31.4	
0.2	3.5	602	1 049	136	31.6	550	868	136	31.6	98	513	749	136	31.6	
0.1	2.3	493	696	68	31.8	458	594	68	31.8	127	426	511	68	31.8	

Таблица 6

Параметры продуктов химической реакции смеси NO_2-O_2 при различных режимах

$c(\text{NO}_2)$	$V_0 = \text{const}$					$p_0 = \text{const}$					Дефлаграция				
	P	$c_f, \text{ м/с}$	$T, \text{ К}$	$Q_g, \frac{\text{кал}}{\text{Г}}$	$\mu, \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$	$c_f, \text{ м/с}$	$T, \text{ К}$	$Q_g, \frac{\text{кал}}{\text{Г}}$	$\mu, \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$	D_{df}	$c_f, \text{ м/с}$	$T, \text{ К}$	$Q_g, \frac{\text{кал}}{\text{Г}}$	$\mu, \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$	
1	6.3	667	1250	188	30.7	599	1000	188	30.7	59	557	860	188	30.7	
0.9	5.79	650	1190	175	30.8	584	954	175	30.8	63	544	820	175	30.8	
0.8	5.29	631	1130	160	30.9	569	905	160	30.9	67	529	777	160	30.9	
0.7	4.78	611	1050	145	31	551	851	145	31	72	513	731	145	31	
0.667	4.61	603	1030	140	31	545	832	140	31	74	507	714	140	31	
0.6	4.26	588	978	129	31.1	532	793	129	31.1	78	495	680	129	31.1	
0.5	3.75	562	894	111	31.2	510	730	111	31.2	86	474	626	111	31.2	
0.4	3.22	532	801	92	31.3	486	661	92	31.3	96	451	566	92	31.3	
0.3	2.69	497	698	72	31.5	457	585	72	31.5	109	425	501	72	31.5	
0.2	2.15	455	583	50	31.6	424	501	50	31.6	129	394	430	50	31.6	
0.1	1.59	403	452	26	31.8	383	406	26	31.8	165	358	352	26	31.8	

риода индукции $\tau = A \exp(E_{act}/RT)/[c]^n$ (предэкспонент A , энергия активации E_{act} и порядок реакции n). Для любого N_xO_y реакция начинается с разрыва двухвалентной связи $\text{N}=\text{O}$. При дальнейших соударениях в системе появляются NO , N_2O , NO_2 , N_2O_4 , N_2 , O_2 , N , O . Анализ кинетической схемы детальных химических реакций с участием азотных и кислородных атомов, радикалов и молекул показал, что сделать достоверный выбор для «обобщенной реакции» из данных детальной кинетической схемы весьма затруднительно в силу низкой достоверности индивидуальных коэффициентов элементарных реакций и большого их разброса в различных реакциях (об этом говорят сами авторы кинетических схем, например, [8, 9]). Традиционно кинетические коэффициенты подправлялись по экспериментальным результатам. В данном же случае в литературе достаточно сведений о кинетических аспектах оксидов азота в условиях низкоскоростного горения, но слишком мало данных для детонационных условий. Тем не менее в работе [10] при исследовании условий воспламенения смеси аммиак — кислород — аргон ($\text{NH}_3-\text{O}_2-\text{Ar}$) был получен важный экспериментальный результат: измерения сигналов излучения на спектральных линиях OH , NO , N_2O , NO_2 показали независимость задержки воспламенения от концентрации аммиака, а также близость времен появления сигналов на линии OH и линиях оксидов азота. Все эти экспериментальные данные были аппроксимированы традиционной формулой $\tau = 2.82 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(34300/RT)/[\text{O}_2]$. Факт примерного равенства τ позволяет использовать данные коэффициенты не только для смесей $\text{NH}_3-\text{O}_2-\text{Ar}$, но и для смесей $\text{N}_x\text{O}_y-\text{O}_2$.

Так, для монотоплива NO размер детонационной ячейки $a = 5.8$ мм, критические энергии инициирования для плоской, цилиндрической и сферической ДВ соответственно равны $E_1 = 8.4 \text{ Дж/см}^2$, $E_2 = 21 \text{ Дж/см}$, $E_3 = 1556 \text{ Дж}$. При добавлении кислорода к NO эти величины заметно возрастают. Так, для стехиометрической смеси $2\text{NO} + \text{O}_2$ получено $a = 27$ мм, $E_1 = 36 \text{ Дж/см}^2$, $E_2 = 409 \text{ Дж/см}$, $E_3 = 1.13 \cdot 10^5 \text{ Дж}$.

Для монотоплива N_2O размер детонационной ячейки $a = 67$ мм, критические энергии инициирования для плоской, цилиндрической и сферической ДВ соответственно равны $E_1 = 129 \text{ Дж}/\text{см}^2$, $E_2 = 4351 \text{ Дж}/\text{см}$, $E_3 = 4.85 \cdot 10^6 \text{ Дж}$. При добавлении кислорода к N_2O эти величины заметно возрастают. Так, для стехиометрической смеси $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$ получено $a = 949$ мм, $E_1 = 1591 \text{ Дж}/\text{см}^2$, $E_2 = 6.8 \cdot 10^5 \text{ Дж}/\text{см}$, $E_3 = 1.66 \cdot 10^{10} \text{ Дж}$.

Для монотоплива NO_2 размер детонационной ячейки $a = 586$ мм, критические энергии инициирования для плоской, цилиндрической и сферической ДВ соответственно равны $E_1 = 11780 \text{ Дж}/\text{см}^2$, $E_2 = 3.28 \cdot 10^7 \text{ Дж}/\text{см}$, $E_3 = 6.46 \cdot 10^{12} \text{ Дж}$. При добавлении кислорода к NO_2 эти величины заметно возрастают. Так, для стехиометрической смеси $2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ получено $a = 58170$ мм, $E_1 = 1.16 \cdot 10^5 \text{ Дж}/\text{см}^2$, $E_2 = 2.98 \cdot 10^9 \text{ Дж}/\text{см}$, $E_3 = 7.65 \cdot 10^{15} \text{ Дж}$.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что наибольшую среди оксидов азота опасность возникновения аварийной ситуации представляет NO , менее опасны N_2O и NO_2 (последний используется как окислитель).

ВЫВОДЫ

1. Представлены новые данные о базовых газодинамических параметрах горючих систем оксидов азота NO , N_2O , NO_2 (чистых и в смеси с кислородом) для характерных режимов горения и детонации при изменении соотношения между оксидом азота и кислородом.

2. Представлены новые данные о размерах детонационных ячеек a , что позволяет оценить пропорциональные a геометрические масштабы зон реакции, размеры камер сгорания, критические диаметры дифракции.

3. Представлены новые данные о критических энергиях инициирования детонации, являющихся мерой взрывоопасности горючих систем. Системы NO_2-O_2 и $\text{N}_2\text{O}-\text{O}_2$ могут быть отнесены к трудноинициируемым с малой вероятностью несанкционированного перехода горения в детонацию. Азотный оксид NO по сравнению с остальными обладает большей активностью.

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 Министерством науки и высшего образования РФ в рамках Программы фундаментальных научных исследований в РФ (проект 2.3.1.2.4 «Неклассические процессы горения и детонации как основа новых фундаментальных знаний и технологий»).

ЛИТЕРАТУРА

- Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И. Л. Кнусянца. — М.: Сов. энцикл., 1988.
- 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.
- Joubert F. Etude de la détonation de mélanges réactifs gazeux constitués d'un combustible (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4) et d'un oxyde d'azote, N_2O et $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$: PhD Thèse de l'Université de Poitiers. — Poitiers, 2001.

4. Mével R., Davidenko D., Lafosse F., Chaumeix N., Dupré G., Paillard C.-É, 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.
5. Desbordes D., Presles H. N. Multi-Scaled Cellular Detonation. V. 6: Shock Waves Science and Technology Reference Library / F. Zhang (Ed). — Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. — P. 213–279.
6. Presles H. N., Desbordes D., Guirard M., Guerraud C. Gaseous nitromethane and nitromethane-oxygen mixture: A new detonation structure // Shock Waves. — 1996. — V. 6. — P. 111–114. — DOI: 10.1007/BF02515194.
7. Васильев А. А., Васильев В. А., Троцюк А. В. Бифуркационные структуры газовой детонации // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 2. — С. 88–100. — EDN: LMALHD.
8. Химия горения / под ред. У. Гардинера. — М.: Мир, 1988.
9. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / под ред. П. А. Власова. — М.: Физматлит, 2003.
10. 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.

*Поступила в редакцию 29.07.2024.
Принята к публикации 16.10.2024.*
