

УДК 536.46

# СРАВНЕНИЕ ДЕТАЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ЧИСЛЕННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ДЕТОНАЦИИ

С. П. Борисов<sup>1</sup>, А. Н. Кудрявцев<sup>1,2</sup>, А. А. Шершнёв<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск  
bsp5@yandex.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Исследованы четыре детальных химических механизма для описания детонационного горения водорода в кислороде. Найдены задержки воспламенения при различных температурах и давлениях, определена скорость Чепмена — Жуге, рассчитано решение Зельдовича — Неймана — Дёринга для различных моделей. Дана оценка влияния разбавления стехиометрической смеси водорода и кислорода инертным газом. Выполнено прямое численное моделирование распространения детонационной волны в канале, исследован процесс возникновения неустойчивости плоской волны и формирования ячеистой (многофронтной) структуры. Проведены анализ и сравнение результатов, полученных с использованием различных химических моделей, и их сопоставление с экспериментальными данными.

Ключевые слова: задержка воспламенения, неустойчивость плоской детонационной волны, размеры детонационных ячеек, вычисления на графических процессорах.

DOI 10.15372/FGV20210302

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует много различных кинетических механизмов для описания горения водорода в кислороде. Некоторые из них включают в себя более ста реакций и несколько десятков химических компонентов, другие ограничиваются несколькими десятками реакций и 5 ÷ 10 компонентами. Широкое распространение получили двухстадийные механизмы: в них разделяются период индукции и стадия химических превращений [1, 2]. Однако использование таких моделей не всегда возможно, например, из-за трудности определения констант в широком диапазоне параметров и при количественном сравнении с экспериментом.

Выбор химической модели при проведении численного моделирования распространения детонационной волны (ДВ) остается важным и актуальным вопросом. Так, в работах [3, 4] исследуются различные механизмы для описания горения водорода в кислороде и отмечается, что детальные механизмы хорошо вос-

производят величину задержки воспламенения и позволяют получить согласие с экспериментальными данными по скорости распространения ДВ и (в смеси, сильно разбавленной аргонном) по размеру детонационной ячейки. Тем не менее химическая модель может оказывать существенное влияние на результаты расчетов: профили газодинамических величин и параметры ячеистой структуры ДВ, рассчитанные по разным моделям, могут заметно отличаться. Это связано с различным выбором химических реакций, представленных в модели, и отличиям значений коэффициентов, определяющих скорости протекания этих реакций.

В настоящей работе проводится сравнение четырех детальных моделей химической кинетики, описывающих горение водорода в кислороде. Путем решения задачи о взрыве в постоянном объеме определены задержки воспламенения при различных начальных температурах и давлениях. Рассчитана одномерная структура ДВ (решение Зельдовича — Неймана — Дёринга, ЗНД) для различных химических моделей. Оценено влияние добавки азота на задержку воспламенения и одномерную структуру ДВ. Выполнено прямое численное моделирование распространения ДВ в плос-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-57-48007, 18-08-01442, 18-33-00740).

© Борисов С. П., Кудрявцев А. Н., Шершнёв А. А., 2021.

ком канале, заполненном либо чисто водородно-кислородной, либо разбавленной азотом смесью.

## 1. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Детонация в смеси газов может быть описана уравнениями Эйлера, дополненными уравнениями, описывающими кинетику химических превращений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho Y_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho u Y_i) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v Y_i) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho w Y_i) = \\ = W_i \dot{\omega}_i, \quad i = 1, \dots, N-1. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $t$  и  $x, y, z$  — соответственно временная и пространственные координаты,  $\rho$  — плотность смеси,  $u$  — ее скорость,  $N$  — число химических компонентов смеси,  $Y_i$  — массовая концентрация  $i$ -го компонента,  $W_i$  — молекулярная масса,  $\dot{\omega}_i$  — молярная скорость образования  $i$ -го компонента в результате химических реакций. Число независимых уравнений (1) равно  $N-1$ , поскольку сумма плотностей различных химических компонентов должна равняться общей плотности смеси.

При расчете взрыва в постоянном объеме и определении задержки воспламенения интегрировались по времени следующие уравнения:

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{W_i \dot{\omega}_i}{\rho}, \quad i = 1, \dots, N-1, \quad (2)$$

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho c_v} \sum_{i=1}^N e_i W_i \dot{\omega}_i. \quad (3)$$

Здесь  $e_i(T)$  — внутренняя энергия отдельного химического компонента смеси.

Интегрирование выполнялось с помощью программы RADAU5 [5] с автоматическим выбором шага. Задержка воспламенения  $\tau_{ign}$  определялась как время, прошедшее от начала расчета до момента, когда скорость роста температуры была наибольшей.

Решение ЗНД может быть построено для скорости ДВ, равной или большей скорости Чепмена — Жуге:  $D \geq D_{CJ}$ , в первом случае оно отвечает детонации Чепмена — Жуге, во втором — пересжатой детонации. Скорость Чепмена — Жуге определялась с помощью пакета SDTools [6].

После задания скорости ДВ решается система законов сохранения и уравнений для концентраций компонентов смеси, записанная в системе отсчета, в которой ДВ покоится:

$$\frac{d}{dx} (\rho u) = 0 \rightarrow \rho u \equiv m = \text{const}; \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} (\rho u^2 + p) = 0 \rightarrow \\ \rightarrow \rho u^2 + p = m u + p \equiv F_u = \text{const}; \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} (\rho u H) = 0 \rightarrow \rho u H \equiv F_e = \text{const}, \\ H = F_e / m = \text{const}; \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{d}{dx} (\rho u Y_i) = W_i \dot{\omega}_i \rightarrow \frac{dY_i}{dx} = \frac{W_i \dot{\omega}_i}{m}, \quad (7)$$

$$i = 1, \dots, N-1, \quad Y_N = 1 - \sum_{i=1}^{N-1} Y_i;$$

$$p = \rho \tilde{R} T = \frac{\tilde{R} T m}{u}, \quad \tilde{R} = \sum_{i=1}^N Y_i R_i, \quad R_i = \frac{R}{W_i}, \quad (8)$$

где  $p$  — давление,  $T$  — температура,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $H \equiv h + u^2/2$  — полная энтальпия смеси,  $h$  — удельная энтальпия смеси.

Из уравнений (5) и (6) имеем:

$$\begin{aligned} u + \tilde{R} \frac{T}{u} = \frac{F_u}{m}, \quad u^2 = 2(H - h), \\ \frac{u^2}{2} + h = \frac{u^2}{2} + \sum_{i=1}^N Y_i h_i(T) = H, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $h_i$  — энтальпия соответствующего химического компонента. Выразив  $\tilde{R} T$  из (9) и исключив скорость, получаем уравнение для температуры:

$$\begin{aligned} f(T) \equiv [2(H - h) + \tilde{R} T]^2 - \\ - 2(F_u/m)^2 (H - h) = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

При расчете одномерной структуры ДВ численно интегрируются уравнения (7). Зная концентрации компонентов смеси в новой точке и, следовательно, удельную энтальпию смеси  $h$ , можно решить тем или иным итерационным методом нелинейное уравнение (10) и найти температуру; далее определяются скорость и все остальные газодинамические величины. В наших расчетах для интегрирования (7) использовалась схема Рунге — Кутты 4-го порядка, температура находилась с помощью итерационного метода Ньютона.

## 2. ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

В работе рассматриваются четыре химические модели для описания горения водорода в кислороде. Каждая модель допускает наличие инертного газа, например азота или аргона, в качестве третьего тела, не вступающего в химические реакции напрямую, но оказывающего влияние на их скорость. Модели включают в себя до двух десятков химических реакций, протекающих в прямом и обратном направлениях. Скорости реакций определяются по закону Аррениуса:

$$k(T) = AT^\beta \exp(-E_a/RT). \quad (11)$$

Здесь константы  $A$  и  $\beta$ , а также энергия активации  $E_a$  задаются химической моделью. Полные описания используемых моделей приведены в приложении.

Простейшей из рассматриваемых моделей является модель ONERA [7], специально разработанная для описания сверхзвукового горения. Она включает в себя 7 химических компонентов ( $H$ ,  $O$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $OH$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ) и 7 реакций.

В трех остальных моделях участвуют 9 химических компонентов — к используемым в модели ONERA добавляются еще  $HO_2$  и  $H_2O_2$ . Модель Дейтердинга — Вестбрука описана в [8] и представляет собой адаптацию для водорода более ранней модели Вестбрука [9], развитой для детонации в углеводородных смесях. В модель включено 17 реакций.

Модель Уилсона — Маккормака [10] представляет собой версию модели Якимовского [11], модифицированную для описания сверхзвукового горения. Число реакций в ней на две больше, чем в предыдущей модели, и равно 19.

Последняя рассматриваемая модель, Петерсена — Хэнсона [12], примечательна тем, что она специально создавалась для учета зависимости скорости протекания химических реакций от давления. Несмотря на то, что такая зависимость присутствует только в одной реакции, это оказывает существенное влияние на результат. Модель включает в себя 20 химических реакций.

В первых двух моделях заданы коэффициенты как для прямых, так и для обратных реакций. В двух других моделях коэффициенты для обратных реакций не заданы и их скорости вычисляются через константы химического равновесия. Такой подход, вообще говоря, более корректен, поскольку исключает возможность несогласованности скоростей прямых и

обратных реакций с термодинамическими данными. В настоящей статье при расчете термодинамических параметров компонентов смеси во всех случаях использовались данные работы [13].

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

### 3.1. Взрыв в постоянном объеме

Для каждой исследуемой химической модели были проведены расчеты зависимости задержки воспламенения  $\tau_{ign}$  от начальной температуры для стехиометрических смесей  $2H_2 + O_2$  и  $2H_2 + O_2 + 3N_2$  при значениях начального давления  $p_{ini} = 1, 10$  и  $50$  атм. Результаты показаны на рис. 1.

Прежде всего, отметим, что зависимость  $\tau_{ign}$  от температуры в модели ONERA оказывается существенно более простой, чем в трех других моделях: фактически, при всех давлениях эта зависимость экспоненциальная. Тем не менее при высоких температурах модель ONERA неплохо согласуется с моделями Дейтердинга — Вестбрука и Петерсена — Хэнсона, а если говорить о давлениях 1 и 10 атм — то и с моделью Уилсона — Маккормака. При дальнейшем повышении давления время задержки  $\tau_{ign}$  для модели Уилсона — Маккормака уменьшается в области высоких температур медленнее, чем для остальных моделей. В результате значение  $\tau_{ign}$  при  $p_{ini} = 50$  атм и  $T \approx 2000$  К, рассчитанное с помощью модели Уилсона — Маккормака, в 4 ÷ 6 раз превышает полученные по другим моделям.

При понижении температуры упрощенный характер зависимости  $\tau_{ign}$  от температуры в модели ONERA приводит к тому, что ее результаты начинают все сильнее расходиться с остальными моделями. В области средних температур ( $T \approx 1000$  К) эти расхождения достигают трех порядков. Оставшиеся три модели демонстрируют в этой области хорошее не только качественное, но и, до определенной степени, количественное согласие. При еще более низких температурах заметны также некоторые отличия модели Петерсена — Хэнсона, содержащей реакцию, скорость которой зависит от давления. Видимо, учет этой зависимости приводит к тому, что результаты расчетов при разных значениях  $p_{ini}$  в области низких температур для этой модели оказываются ближе друг к другу по сравнению с данными,

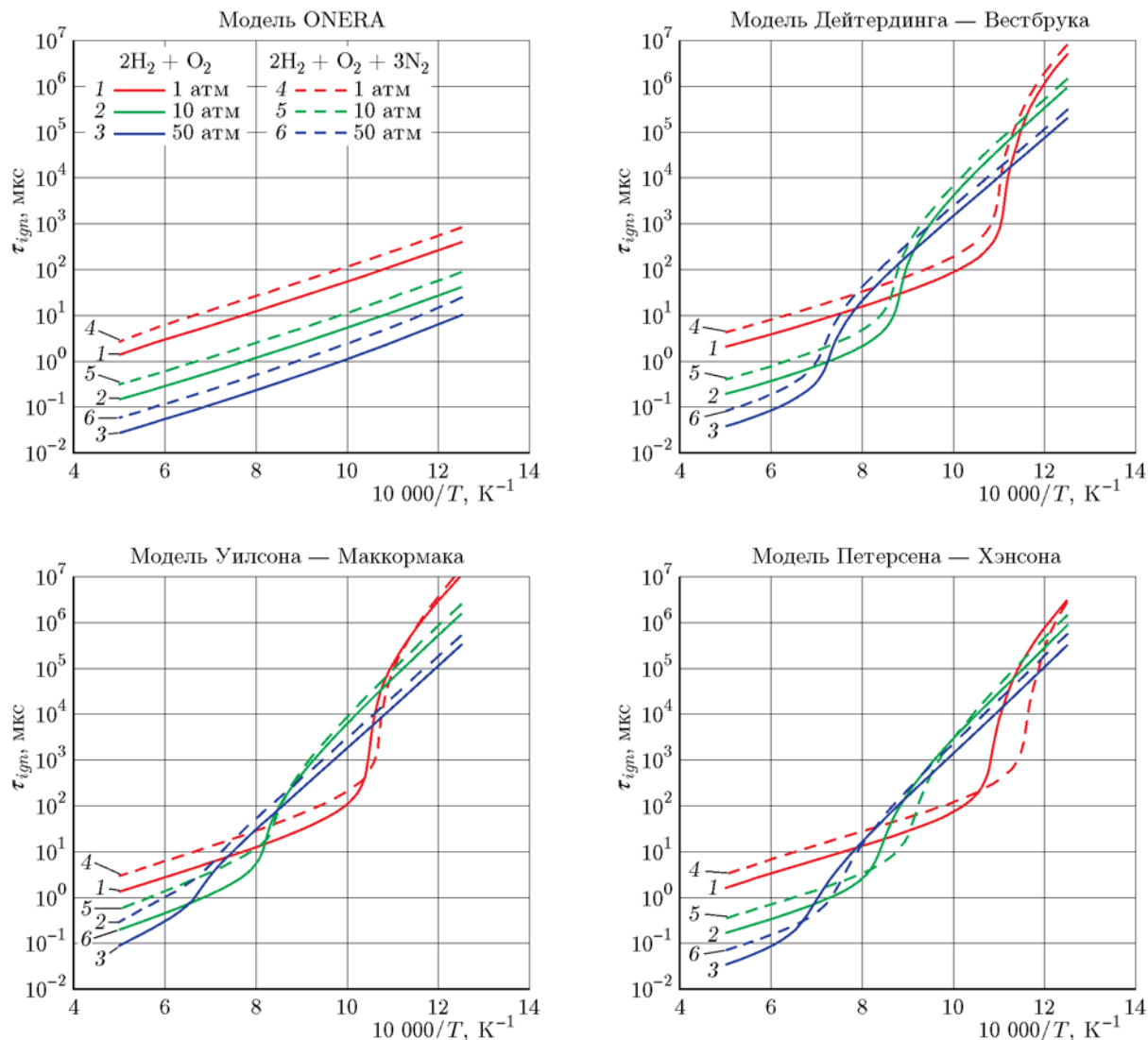


Рис. 1. Зависимости задержки воспламенения смесей  $2H_2 + O_2$  (сплошные линии) и  $2H_2 + O_2 + 3N_2$  (штриховые линии) от температуры, рассчитанные с использованием четырех исследуемых моделей

получаемыми с помощью других химических механизмов.

Очень часто при изучении детонации эксперименты проводятся с добавлением инертного газа. Это делается для того, чтобы получить более структурированную картину детонационных ячеек и точнее измерить их размер, который при таком разбавлении смеси водорода и кислорода увеличивается.

Для исследования влияния разбавления смеси инертным газом были проведены расчеты задержки воспламенения в стехиометрической смеси водорода и кислорода с добавкой равного числа молей азота ( $2H_2 + O_2 + 3N_2$ ).

Влияние разбавления в целом оказывает общим для всех моделей: добавка азота, как правило, увеличивает задержку воспламенения (см. рис. 1). Однако в моделях Уилсона — Маккормака и Петерсена — Хэнсона имеются диапазоны температур (вблизи изгиба, соответствующего резкому изменению наклона кривой зависимости  $\tau_{ign}$  от температуры), в которых время задержки оказывается больше в смеси без азота.

Таким образом, модели Дейтердинга — Вестбрука, Уилсона — Маккормака и Петерсена — Хэнсона в целом неплохо согласуются друг с другом по предсказываемым значени-

Таблица 1

Скорость распространения ДВ в режиме Чепмена — Жуге

Химическая модель	Скорость ДВ, м/с, в смеси состава			
	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$		$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{N}$	
	$p_{ini} = 1 \text{ атм}$	$p_{ini} = 0.1 \text{ атм}$	$p_{ini} = 1 \text{ атм}$	$p_{ini} = 0.1 \text{ атм}$
ONERA	2 835.19	2 710.32	2 055.65	1 990.87
Дейтердинг — Вестбрук Уилсон — Маккормак Петерсен — Хэнсон	2 834.97	2 710.25	2 055.61	1 990.86

ям задержки воспламенения. Модель ONERA, включающая в себя меньшее количество химических компонентов и значительно сокращенный набор химических реакций, приводит к существенно иной зависимости задержки воспламенения от температуры и резко расходится с остальными моделями при средних и низких температурах. Однако, будучи сконструирована специально для моделирования сверхзвукового горения, при высоких температурах она дает разумные предсказания. В то же время в области высоких температур и высоких давлений, т. е. при параметрах, наиболее характерных для детонационного горения, модель ONERA плохо согласуется с моделью Уилсона — Маккормака, предсказывая в несколько раз большие задержки воспламенения.

### 3.2. Решение Зельдовича — Неймана — Дёринга

Задача об одномерной структуре плоской детонационной волны была использована в качестве второй задачи для сравнения рассматриваемых детальных химических моделей. Первым параметром, по которому проводилось сравнение, является скорость распространения детонации в режиме Чепмена — Жуге  $D_{CJ}$ . Как уже упоминалось, она определялась при помощи свободно распространяемого пакета программ SDTools [6]. Результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, скорость Чепмена — Жуге незначительно отличается только при расчете по модели ONERA; значения, полученные с помощью других моделей, совпадают с очень высокой точностью. Это ожидаемый результат, поскольку равновесный состав смеси при заданных давлении и температуре определяется условием минимума термодинамического потенциала Гиббса. Таким образом, для моделей с одинаковым набором химических ком-

понентов равновесный состав в точке Чепмена — Жуге и, следовательно, сама скорость будут одинаковыми, если используются одинаковые зависимости термодинамических функций индивидуальных компонентов от температуры.

Далее был проведен расчет одномерной структуры ДВ (решения ЗНД) при детонации Чепмена — Жуге для всех рассматриваемых химических моделей и двух типов стехиометрических смесей: чисто водородно-кислородной ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) и разбавленной азотом ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$ ) при начальном давлении 1 атм и начальной температуре 300 К. На рис. 2 представлены полученные зависимости давления и температуры от координаты, отсчитываемой от фронта ударной волны.

Как видно, наименьшее расстояние между фронтом ударной волны и точкой, где начинается горение, дает модель ONERA, тогда как модели Дейтердинга — Вестбрука и Петерсена — Хэнсона приводят к слегка большему расстоянию. Кривые, построенные по этим двум моделям, сначала практически совпадают, хотя ниже по потоку давление и температура в модели Петерсена — Хэнсона начинают меняться медленнее и достигают равновесных значений на большем расстоянии от ударной волны.

Существенно отличный характер носит поведение профилей давления и температуры в модели Уилсона — Маккормака. Хотя химические реакции начинаются практически на том же расстоянии от ударной волны, зона, в которой происходит горение, здесь в несколько раз протяженнее, чем в других моделях, и точка, в которой тепловыделение максимально, находится заметно дальше от фронта волны. Такое поведение согласуется с результатами расчета задержки воспламенения в предыдущей

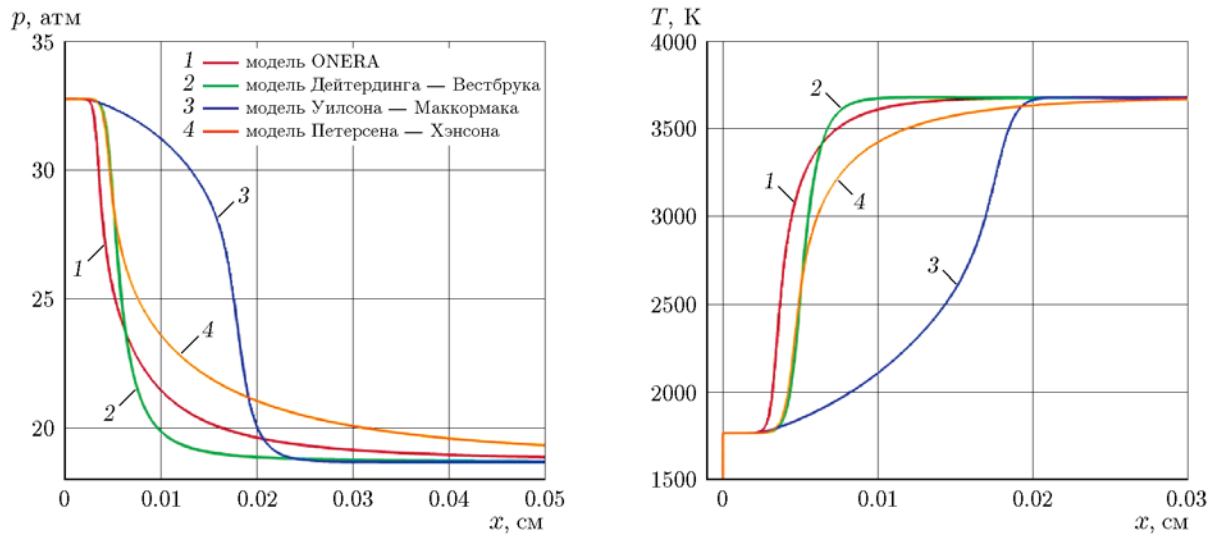


Рис. 2. Зависимости давления и температуры от расстояния в решении ЗНД для всех исследуемых моделей. Стехиометрическая смесь  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$

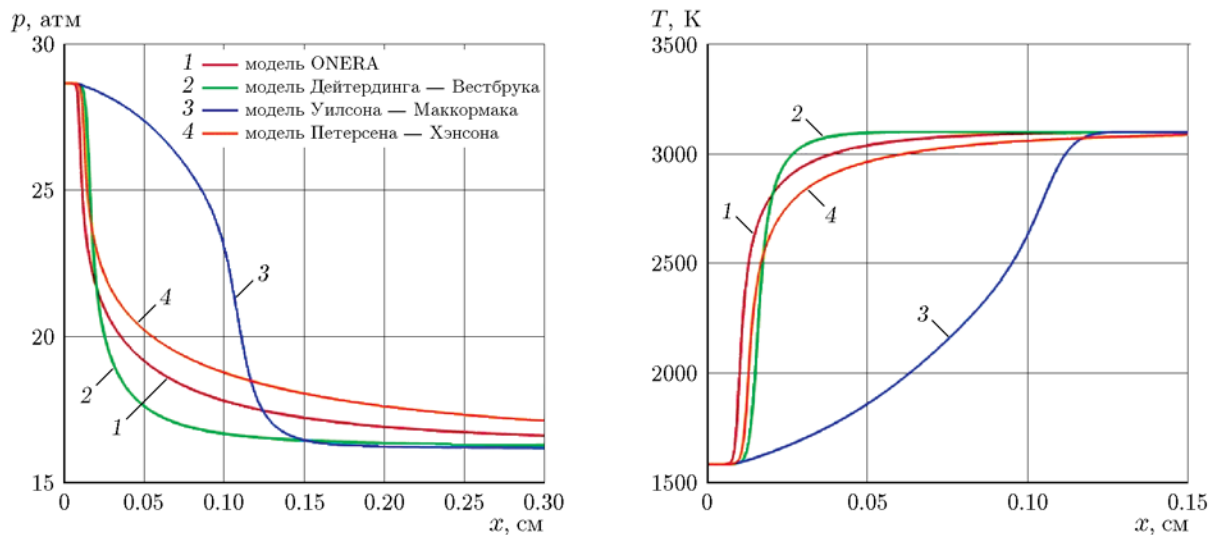


Рис. 3. Зависимости давления и температуры от расстояния в решении ЗНД для всех исследуемых моделей. Стехиометрическая смесь водорода и кислорода, разбавленная 50 % азота,  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$

секции. Действительно, температура за фронтом ударной волны 1760 К, давление примерно 33 атм. Это соответствует области высоких давлений и температур на рис. 1, где данная модель давала задержку воспламенения в несколько раз большую, чем остальные химические механизмы.

Добавление 50 % азота к стехиометрической смеси водорода и кислорода привело к значительным изменениям структуры ДВ (рис. 3). Уменьшились значения основных параметров

за ударной волной: давление упало с 33 до 29 атм, температура — с 1760 до 1590 К. Ощутимо выросло расстояние от фронта волны до точки, где начинается горение, заметно более протяженной стала и сама зона тепловыделения. Изменились также значения вдали от фронта волны, вблизи точки Чепмена — Жуге: давление уменьшилось с 19 до 16.7 атм, температура — с 3680 до 3100 К. Можно сказать, что добавление инертного газа делает детонацию менее агрессивной и происходящей на

больших пространственных и временных масштабах. Следует ожидать, что при численном моделировании распространения многофронтной ДВ это должно приводить, как это и наблюдается в реальном физическом эксперименте, к появлению более крупных и лучше структурированных детонационных ячеек.

### 3.3. Прямое численное моделирование распространения ДВ в плоском канале

Хорошо известно, что фронт ДВ неустойчив к поперечным возмущениям. Двумерное прямое численное моделирование позволяет исследовать влияние химической модели на развитие этой неустойчивости и формирование ячеистой структуры ДВ. Такое моделирование проводилось с помощью разработанного авторами вычислительного кода для решения уравнений Эйлера для химически реагирующего газа [14]. В коде используется схема TVD 3-го порядка для аппроксимации конвективных членов и полунявная схема Рунге — Кутты ASIRK-2C для интегрирования уравнений по времени. Применение полунявной схемы позволяет ослабить ограничения на шаг по времени, вытекающие из условий устойчивости для жестких химических источников членов. Код написан на C++ и параллелизован с помощью технологий MPI, OpenMP и CUDA; он позволяет проводить расчеты как на обычных многопроцессорных и многоядерных компьютерах, так и на компьютерах гибридной архитектуры, включающих в себя графические процессорные устройства (GPU) или сопроцессоры Xeon Phi.

Все расчеты выполнены при начальной температуре смеси 300 К. Рис. 4 иллюстрирует процесс возникновения неустойчивости распространяющейся плоской волны к поперечным возмущениям. Показано изменение во времени координаты фронта ДВ, полученное в расчетах распространения волны в канале шириной 1 см, заполненном стехиометрической смесью водорода и кислорода при начальном давлении 1 атм. В расчетах использовались химические модели ONERA и Уилсона — Маккормака для пересжатой ДВ со степенью пересжатия  $f = 1.4$ , теоретическая скорость распространения которой равна  $D(f) = D_{CJ}\sqrt{f}$ .

Случай с пересжатой ДВ выбран, чтобы не усложнять картину развития неустойчивости появлением одномерных пульсаций. Хорошо известно, что пересжатые ДВ более устой-

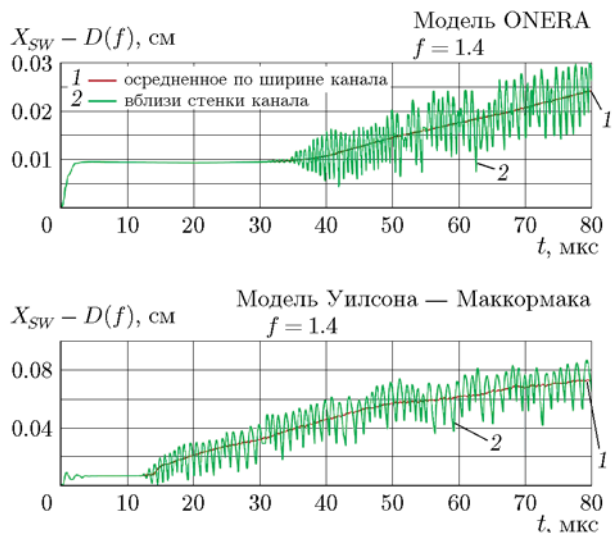


Рис. 4. Изменение во времени положения фронта ДВ, осредненное по ширине канала (красная линия 1) и вблизи одной из стенок (зеленая линия 2)

чивы (см., например, [15, 16]). В частности, как свидетельствуют одномерные расчеты с используемыми в настоящей статье химическими моделями [17], повышение степени пересжатия до  $f = 1.4$  гарантирует подавление неустойчивости к продольным возмущениям. Кроме того, в режиме с пересжатием колебания скорости фронта имеют более «упорядоченный» характер, так что изменение положения фронта с течением времени легче представить на одном графике.

В качестве начальных данных в расчете задавалось решение ЗНД для пересжатой волны, сам расчет велся в системе отсчета, движущейся со скоростью  $D(f)$ , так что теоретически положение волны в процессе счета не должно меняться. Длина расчетной области равнялась 1.5 см, что намного превышает ширину зону реакции. На входной границе задавался равномерный набегающий поток, на выходной — параметры, соответствующие равновесным значениям параметров на большом расстоянии от фронта. Расчет проводился на сетке  $600 \times 400$  ячеек.

Как видно из рис. 4, после некоторого небольшого перемещения в самом начале расчета положение фронта ДВ действительно остается неизменным в течение долгого времени. Однако затем на фронте волны появляются поперечные колебания.

На рис. 4 показаны как положение фронта

вблизи одной из стенок канала, так и положение, осредненное по ширине канала. Их различие наглядно свидетельствует, что форма переднего фронта ДВ далека от плоской. Следует отметить, что после появления поперечных волн скорость ДВ становится немного выше значения  $D(f)$ , предсказываемого одномерной теорией, так что в используемой системе отсчета она начинает медленно сдвигаться вверх по потоку. Для модели ONERA это превышение скорости равно примерно 3.25 м/с, что составляет меньше 0.1 % от скорости распространения ДВ.

В расчете с моделью Уилсона — Маккормака поперечные колебания на фронте волны возникают заметно раньше, чем при использовании модели ONERA. После этого ДВ также начинает двигаться вверх по потоку, ее скорость превышает теоретическую на 12.3 м/с. В определенный момент, однако, скорость уменьшается, что проявляется на нижнем рис. 4 в виде излома на соответствующей кривой при  $t \approx 47.5$  мкс. С этого времени и до конца расчета превышение скорости по сравнению со значением, предсказываемым одномерной теорией, составляет примерно 6.15 м/с.

Следует сказать, что тот факт, что скорость многофронтной ДВ может оказаться выше значения, вычисленного при отсутствии поперечных пульсаций, упоминался еще в классических монографиях [18, 19]. Там же отмечается, что распространение детонации со скоростью, несколько превышающей скорость Чепмена — Жуге, наблюдалось и в физических экспериментах.

Появление и рост поперечных волн быстро приводят к формированию нестационарной двумерной ячеистой структуры. Возникающие детонационные ячейки сначала довольно мелкие, однако по прошествии времени они начинают сливаться и их размер увеличивается. Для модели ONERA момент времени  $t \approx 50$  мкс, когда начинают преобладать крупные ячейки, соответствует определенным изменениям характера пульсаций положения фронта (см. рис. 4). Для модели Уилсона — Маккормака он совпадает с моментом отмеченного выше уменьшения скорости ДВ.

Численное моделирование всех этапов развития многофронтной структуры было выполнено для детонации Чепмена — Жуге ( $f = 1$ ) с использованием всех четырех рассматриваемых моделей химической кинетики при началь-

ном давлении  $p_{ini} = 0.1$  атм. С каждой моделью расчеты проводились для стехиометрической смеси водорода и кислорода ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) и водорода, кислорода и азота ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$ ). Высота канала составляла 2 см, длина варьировалась в зависимости от модели и состава смеси в пределах  $6 \div 30$  см. Разрешение в каждом расчете подбиралось так, чтобы на расстояние от ударной волны до точки максимального тепловыделения приходилось 24 ячейки сетки. Таким образом, итоговое разрешение составляло до 400 ячеек на 1 см и до 2 000 000 ячеек на всю расчетную область. На рис. 5 показаны поля давления в различные моменты времени для смесей без и с добавлением азота, полученные с использованием модели Петерсена — Хэнсона.

В верхнем ряду рис. 5 показаны типичные картины многофронтной детонации в смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  на двух этапах формирования ячеистой структуры. Слева представлен ранний, линейный этап, на котором рост неустойчивости приводит к появлению многочисленных мелких ячеек. Справа — второй, существенно нелинейный этап, во время которого мелкие ячейки сливаются до тех пор, пока их средний размер в несколько раз не превысит первоначальный. В нижнем ряду показаны те же этапы для смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$ . Хорошо видно, что размер возникающих ячеек зависит от состава смеси. При разбавлении смеси азотом размер увеличивается примерно в три раза — на линейном этапе возникают 5 ячеек вместо 14, в конце нелинейного этапа остается половина полной ячейки вместо полутора. Как и в случае с решением ЗНД, заметно отличаются также максимальное давление и другие параметры.

Таким образом, добавление инертного газа приводит к увеличению характерных пространственных и временных масштабов детонации — эффект давно и хорошо известный из экспериментов. Количественно это показано на рис. 6, где представлено изменение числа детонационных ячеек во времени. Число ячеек получено при помощи преобразования Фурье формы фронта ДВ.

Из рис. 6 хорошо видно, что ячеистая структура в смеси без азота начинает формироваться гораздо раньше ( $\approx 15$  мкс против  $\approx 60$  мкс), раньше происходит и переход ко второму этапу, когда размер ячеек резко возрастает.

Разбавление азотом оказывает одинаковое



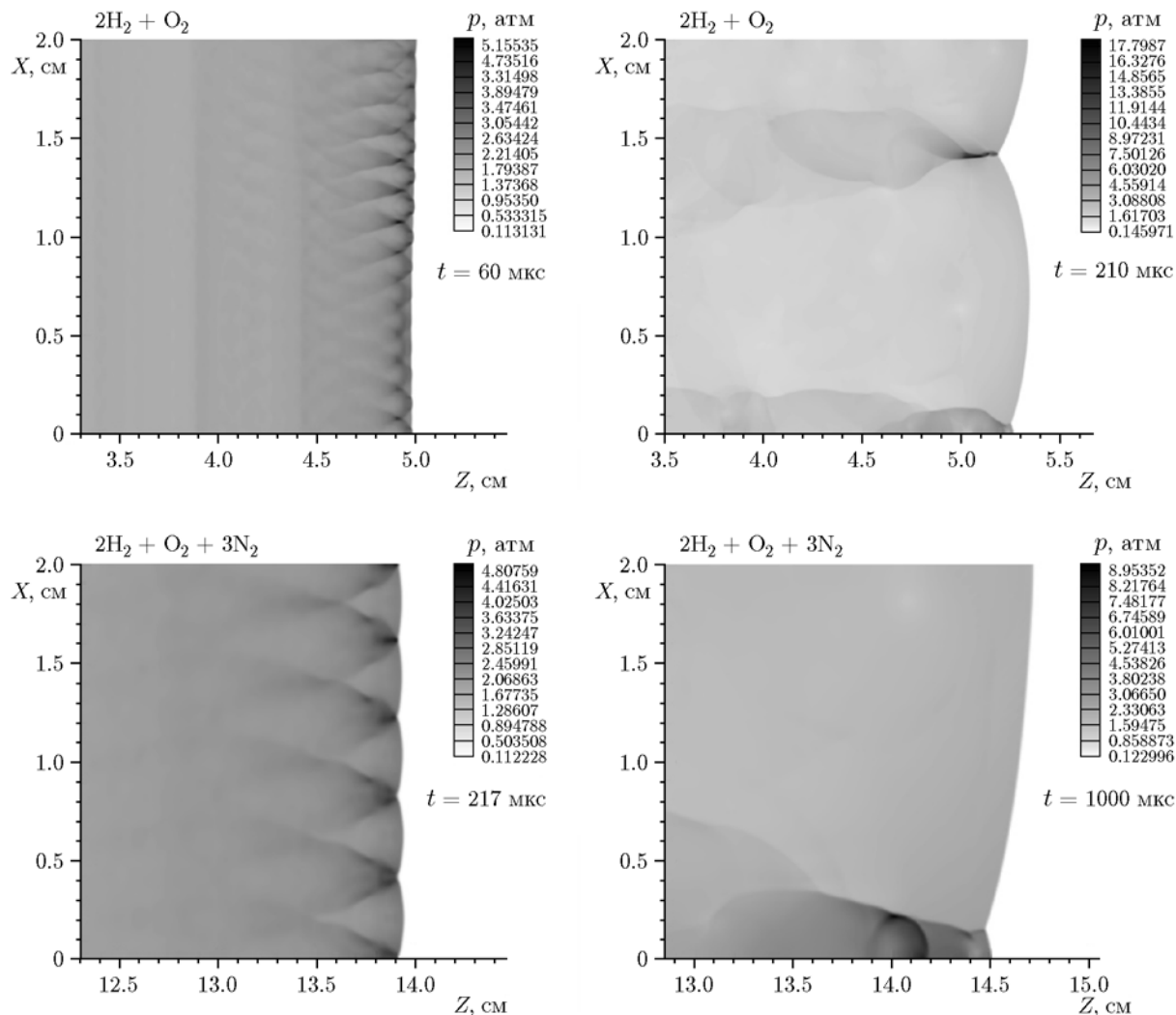


Рис. 5. Линейный и нелинейный этапы формирования ячеистой структуры ДВ. Модель Петерсена — Хэнсона ( $p_{ini} = 0.1$  атм,  $f = 1$ )

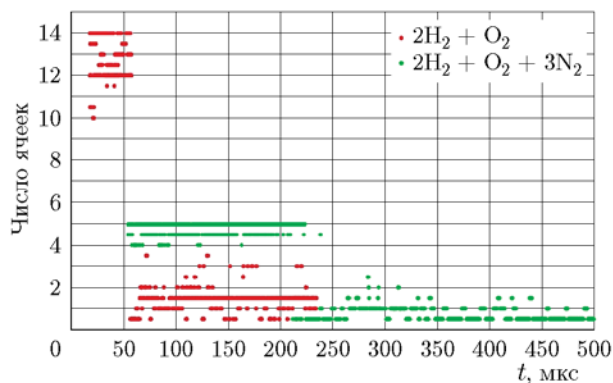


Рис. 6. Зависимость числа детонационных ячеек от времени в расчетах с моделью Петерсена — Хэнсона

качественное влияние на ячеистую структуру ДВ для всех химических моделей. Количественные результаты представлены в табл. 2. Нельзя не отметить, что количество и, следовательно, размер ячеек, образующихся на начальном этапе формирования ячеистой структуры модели, сильно зависят от модели. Ранее было показано [20–22], что для простейшей химической модели с одной необратимой реакцией этот первоначальный размер ячеек равен длине волны поперечного возмущения, имеющего согласно линейной теории устойчивости максимальный коэффициент роста. Можно предположить, что это справедливо и при использовании детальных химических механизмов, так что различия, наблюдающиеся на начальном этапе формирования ячеистой струк-

Таблица 2

Количество детонационных ячеек в зависимости от модели и начального состава смеси

Химическая модель	Число детонационных ячеек			
	$2\text{H}_2 + \text{O}_2$		$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$	
	линейный этап	нелинейный	линейный этап	нелинейный
ONERA	12.5 ÷ 13.5	1.5 ÷ 2	6	0.5
Дейтердинг — Вестбрук	5 ÷ 6	0.5 ÷ 1.5	6.5 ÷ 9.5	0.5
Уилсон — Маккормак	19 ÷ 21	1 ÷ 2	6 ÷ 9.5	0.5
Петерсен — Хэнсон	12 ÷ 14	1.5	4.5 ÷ 5	0.5

туры, объясняются отличиями характеристик устойчивости решения ЗНД для этих механизмов. К сожалению, проверить это предположение невозможно в связи с отсутствием в литературе каких-либо расчетов линейной устойчивости ДВ с детальными химическими моделями.

Рост и слияние ячеек на более поздних стадиях, очевидно, связаны с нелинейными взаимодействиями, вступающими в игру, когда возмущения достигают заметной амплитуды. Точный механизм, управляющий этими процессами в настоящее время неизвестен. В расчетах, выполненных с простейшей моделью, размер полностью развитых детонационных ячеек примерно в два раза превышал размер ячеек на линейной стадии [21]. Из табл. 2 следует, что в расчетах с детальными химическими механизмами эта закономерность не сохраняется. Действительно, несмотря на сильные различия в количестве ячеек на начальной стадии, все модели ведут к примерно одинаковому количеству ячеек в конце расчета. Нужно, однако, оговориться, что для того, чтобы быть полностью уверенными в этом важном заключении, желательно повторить расчеты для более широкого канала.

Результаты, представленные в табл. 2, можно использовать для сравнения предсказываемого поперечного размера полностью развитых детонационных ячеек с экспериментальными данными. В случае неразбавленной стехиометрической смеси водорода и кислорода получаются следующие размеры ячеек: для модели ONERA — 1 ÷ 1.3 см, Дейтердинга — Вестбрука — 1.3 ÷ 4 см, Уилсона — Маккормака — 1 ÷ 2 см, Петерсена — Хэнсона — 1.3 см. Экспериментальные данные [23] для тех же параметров дают размер ячейки 1.5 ÷ 1.6 см.

В случае разбавления стехиометрической смеси азотом все модели предсказывают одинаковый размер детонационных ячеек — 4 см. Экспериментальных данных при таких параметрах авторам найти не удалось. Однако, если провести экстраполяцию ближайших похожих данных [24], можно ожидать размера детонационной ячейки при давлении 0.1 атм порядка 5 ÷ 8 см, т. е. тоже достаточно близко к получаемому в расчетах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено сравнение четырех моделей горения водорода в кислороде. Расчет задержек воспламенения показал, что в модели ONERA зависимость задержки воспламенения от температуры имеет существенно более простой (экспоненциальный) характер по сравнению с другими моделями. В наибольшей степени, однако, эти отличия проявляются при средних и низких температурах, тогда как при высоких температурах задержки, предсказываемые данной моделью, неплохо согласуются с данными, полученными с помощью моделей Дейтердинга — Вестбрука и Петерсена — Хэнсона. В то же время в области высоких температур и высоких давлений (наиболее характерной для детонационного горения) отличные от других результаты дает модель Уилсона — Маккормака, предсказывая в несколько раз большие значения задержки воспламенения.

Обнаруженные отличия проявляются и при расчете одномерной структуры ДВ. При начальном давлении, равном 1 атм, расстояние от фронта волны до точки воспламенения и длина зоны горения в расчетах с моделью Уилсона — Маккормака оказались значительно большими, чем для других химических механизмов.

Влияние азота в качестве третьего тела качественно проявлялось одинаково во всех моделях. Добавка азота приводила к увеличению задержки воспламенения и делала детонацию менее агрессивной, уменьшая максимальные давление и температуру за фронтом ДВ и растягивая профиль решения ЗНД в пространстве. Несмотря на присутствие в модели Петерсена — Хэнсона реакции, зависящей от давления, результаты, полученные с ее помощью, не так уж сильно отличаются от других моделей.

Все исследованные модели были верифицированы их авторами при помощи более детальных моделей, которые, в свою очередь, строились так, чтобы согласовываться с известными экспериментальными данными. Расчеты, однако, показывают, что в некоторых диапазонах температуры и давления исследуемые модели существенно различаются даже по такому базовому параметру, как задержка воспламенения. Так, можно усомниться в том, что модель Уилсона — Маккормака будет корректно описывать детонационное горение при начальных давлениях, близких к атмосферному. Тем не менее в последнее время она неоднократно использовалась при моделировании одномерной пульсирующей неустойчивости [25–27].

Прямое численное моделирование распространения ДВ в канале, выполненное с различными химическими моделями, выявило заметные отличия в размерах детонационных ячеек, появляющихся на начальном, линейном этапе формирования ячеистой структуры. Можно предположить, что это объясняется различиями характеристик линейной устойчивости решения ЗНД при использовании различных моделей, а именно разной длиной волны поперечного возмущения с наибольшим коэффициентом роста. К сожалению, имеющиеся расчеты характеристик устойчивости ограничены простейшей моделью с одной необратимой реакцией, расчеты с детальными моделями в настоящее время отсутствуют, очевидно, в силу большой громоздкости соответствующих линейаризованных уравнений.

Размеры полностью развитых детонационных ячеек, образующихся на втором, нелинейном этапе формирования ячеистой структуры, неплохо согласуются как между собой (в расчетах с разными моделями), так и с имеющимися экспериментальными данными. Следует, однако, отметить, что для более точно-

го сравнения необходимо провести расчеты в существенно более широких каналах, вмещающих большое число детонационных ячеек, поскольку в узких каналах размер ячейки может заметно изменяться, подстраиваясь к ширине канала, так чтобы в нем умещалось целое число полуячеек.

На примере расчета с распространением пересжатой ДВ более подробно показаны самые ранние этапы возникновения ячеистой структуры из первоначально плоской ДВ. Показано, что многофронтная структура начинает формироваться как результат постепенного нарастания малых поперечных возмущений, появляющихся в расчете, скорее всего, из-за накопления ошибок округления. Обнаружено, что после образования ячеистой структуры детонационная волна начинает распространяться со средней скоростью, хотя и незначительно, но превышающей рассчитываемую из одномерной теории. Это наблюдение согласуется с экспериментальными данными.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Коробейников В. П., Левин В. А.** Сильный взрыв в горючей смеси газов // Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа. — 1969. — № 6. — С. 48–51.
2. **Николаев Ю. А., Зак Д. В.** Согласование моделей химических реакций со вторым началом термодинамики // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, № 4. — С. 87–90.
3. **Бедарев И. А., Федоров А. В.** Сравнительный анализ трех математических моделей воспламенения водорода // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 1. — С. 26–33.
4. **Бедарев И. А., Рылова К. В., Федоров А. В.** Применение детальными и приведенными кинетическими схем для описания детонации водородовоздушных смесей с разбавителем // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 22–33. — DOI: 10.15372/FGV20150503.
5. **Хайпер Э., Ваннер Г.** Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи. — М.: Мир, 1999.
6. **Browne S., Ziegler J., Shepherd J. E.** Numerical solution methods for shock and detonation jump conditions // GALCIT Rep. FM2006.006–R3. — California Inst. of Technology, 2018.
7. **Davidenko D. M., Gökalp I., Dufour E., Magre P.** Systematic numerical study of the supersonic combustion in an experimental combustion chamber // 14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. — 2006. — Paper No. 2006-7913. — <https://doi.org/10.2514/6.2006-7913>.

8. **Deiterding R.** Parallel adaptive simulation of multi-dimensional detonation structures: Diss. Doktor der Naturwissenschaften / Technischen Universität Cottbus. — Brandenburg, Germany, 2003.
9. **Westbrook C. K.** Chemical kinetics of hydrocarbon oxidation in gaseous detonations // *Combust. Flame*. — 1982. — V. 46. — P. 191–210. — [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(82\)90015-3](https://doi.org/10.1016/0010-2180(82)90015-3).
10. **Wilson G. J., MacCormack R. W.** Modeling supersonic combustion using a fully implicit numerical method // *AIAA J.* — 1992. — V. 30, N 4. — P. 1008–1015. — <https://doi.org/10.2514/3.11021>.
11. **Jachimowski C. J.** An analytical study of the hydrogen-air reaction mechanism with application to scramjet combustion // *NASA TP 2791*. — 1988.
12. **Petersen E. L., Hanson R. K.** Reduced kinetics mechanisms for ram accelerator combustion // *J. Propul. Power*. — 1999. — V. 15, N 4. — P. 591–600. — <https://doi.org/10.2514/2.5468>.
13. **Burcat A.** Ideal gas thermodynamic data in polynomial form for combustion and air pollution use. — <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html>.
14. **Borisov S. P., Kudryavtsev A. N., Shershnev A. A.** Development and validation of the hybrid code for numerical simulation of detonations // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2018. — V. 1105. — 012037. — DOI: 10.1088/1742-6596/1105/1/012037.
15. **Short M., Stewart D. S.** Cellular detonation stability. Part 1. A normal-mode linear analysis // *J. Fluid Mech.* — 1998. — V. 368. — P. 229–262.
16. **Borisov S. P., Kudryavtsev A. N.** Numerical simulation of nonlinear dynamics of 1D pulsating detonations // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2017. — V. 894. — 012013. — DOI: 10.1088/1742-6596/894/1/012013.
17. **Borisov S. P., Kudryavtsev A. N., Shershnev A. A.** Influence of detailed mechanisms of chemical kinetics on propagation and stability of detonation wave in  $H_2/O_2$  mixture // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2019. — V. 1382. — 012052. — DOI: 10.1088/1742-6596/1382/1/012052.
18. **Войцеховский Б. В., Митрофанов В. В., Топчиян М. Е.** Структура фронта детонации в газах. — Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1963.
19. **Fickett W., Davis W. C.** Detonation. — Berkeley, CA: Univ. of California Press, 1979.
20. **Sharpe G. J., Quirk J. J.** Nonlinear cellular dynamics of the idealized detonation model: Regular cells // *Combust. Theory Model.* — 2008. — V. 12, N 1. — P. 1–21. — <https://doi.org/10.1080/13647830701335749>.
21. **Borisov S. P., Kudryavtsev A. N.** Linear and nonlinear effects in detonation wave structure formation // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2016. — V. 722. — 012022. — DOI: 10.1088/1742-6596/722/1/012022.
22. **Кудрявцев А. Н., Борисов С. П.** Устойчивость детонационных волн, распространяющихся в плоских и прямоугольных каналах // *Физика горения и взрыва*. — 2020. — Т. 56, № 1. — С. 105–113. — DOI: 10.15372/FGV20200111.
23. **Strehlow R. A.** Transverse waves in detonations: II. structure and spacing in  $H_2-O_2$ ,  $C_2H_2-O_2$ ,  $C_2H_4-O_2$  and  $CH_4-O_2$  systems // *AIAA J.* — 1969. — V. 7, N 3. — P. 492–496.
24. **Kaneshige M. J.** Gaseous detonation initiation and stabilization by hypervelocity projectiles: PhD Thes. / California Inst. of Technology. — Pasadena, CA, 1999.
25. **Yungster S., Radhakrishnan K.** Pulsating one-dimensional detonations in hydrogen-air mixtures // *Combust. Theory Model.* — 2004. — V. 8, N 4. — P. 745–770. — <https://doi.org/10.1088/1364-7830/8/4/005>.
26. **Daimon Y., Matsuo A.** Unsteady features on one-dimensional hydrogen-air detonations // *Phys. Fluids*. — 2007. — V. 19, N 11. — 116101. — <https://doi.org/10.1063/1.2801478>.
27. **Cole L. K., Karagozian A. R., Cambier J.-L.** Stability of flame-shock coupling in detonation waves: 1D dynamics // *Combust. Sci. Technol.* — 2011. — V. 184, N 10–11. — P. 1502–1525. — DOI: 10.1080/00102202.2012.690316.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

## Модель ONERA

ELEMENTS

H O N

SPECIES

H O H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> OH H<sub>2</sub>O N<sub>2</sub>

№ п/п	Реакция	A, моль, см <sup>3</sup> , с	$\beta$	E <sub>a</sub> , К
1	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → 2OH	1.700 · 10 <sup>13</sup>	0	24 043.8
	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> ← 2OH	4.032 · 10 <sup>10</sup>	0.3168	14 553.8
2	H + O <sub>2</sub> → OH + O	1.987 · 10 <sup>14</sup>	0	8 455.6
	H + O <sub>2</sub> ← OH + O	8.930 · 10 <sup>11</sup>	0.3383	-117
3	H <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + H	1.024 · 10 <sup>08</sup>	1.6	1 659.8
	H <sub>2</sub> + OH ← H <sub>2</sub> O + H	7.964 · 10 <sup>08</sup>	1.528	9 300
4	H <sub>2</sub> + O → OH + H	5.119 · 10 <sup>04</sup>	2.67	3 163.3
	H <sub>2</sub> + O ← OH + H	2.701 · 10 <sup>04</sup>	2.649	2 239.6
5	2OH → H <sub>2</sub> O + O	1.506 · 10 <sup>09</sup>	1.14	49.8
	2OH ← H <sub>2</sub> O + O	2.22 · 10 <sup>10</sup>	1.089	8 613.2
6	H + OH + M → H <sub>2</sub> O + M	2.212 · 10 <sup>22</sup>	-2.0	0
	H + OH + M ← H <sub>2</sub> O + M	8.936 · 10 <sup>22</sup>	-1.835	59 742.6
	H <sub>2</sub> O/6.5/O <sub>2</sub> /0.4/N <sub>2</sub> /1.0/			
7	2H + M → H <sub>2</sub> + M	9.791 · 10 <sup>16</sup>	-0.6	0
	2H + M ← H <sub>2</sub> + M	5.086 · 10 <sup>16</sup>	-0.3624	52 104.9
	H <sub>2</sub> /2.5/H <sub>2</sub> O/12.0/N <sub>2</sub> /1.0/			

## Модель Дейтердинга — Вестбрука

ELEMENTS

H O N

SPECIES

H O H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> OH H<sub>2</sub>O HO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> N<sub>2</sub>

№ п/п	Реакция	A, моль, см <sup>3</sup> , с	$\beta$	E <sub>a</sub> , кал/моль
1	H + O <sub>2</sub> → O + OH	1.86 · 10 <sup>14</sup>	0	16 790
	H + O <sub>2</sub> ← O + OH	1.48 · 10 <sup>13</sup>	0	680
2	H <sub>2</sub> + O → H + OH	1.82 · 10 <sup>10</sup>	1.0	8 900
	H <sub>2</sub> + O ← H + OH	8.32 · 10 <sup>09</sup>	1.0	6 950
3	H <sub>2</sub> O + O → 2OH	3.39 · 10 <sup>13</sup>	0	18 350
	H <sub>2</sub> O + O ← 2OH	3.16 · 10 <sup>12</sup>	0	1 100
4	H <sub>2</sub> O + H → H <sub>2</sub> + OH	9.55 · 10 <sup>13</sup>	0	20 300
	H <sub>2</sub> O + H ← H <sub>2</sub> + OH	2.19 · 10 <sup>13</sup>	0	5 150

## Модель Дейтердинга — Вестбрука. Продолжение

№ п/п	Реакция	$A$ , моль, см <sup>3</sup> , с	$\beta$	$E_a$ , кал/моль
5	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	1 800
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \leftarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2.82 \cdot 10^{13}$	0	32 790
6	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$5.01 \cdot 10^{13}$	0	1 000
	$\text{HO}_2 + \text{O} \leftarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$6.46 \cdot 10^{13}$	0	56 160
7	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow 2\text{OH}$	$2.51 \cdot 10^{14}$	0	1 900
	$\text{HO}_2 + \text{H} \leftarrow 2\text{OH}$	$1.20 \cdot 10^{13}$	0	40 100
8	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2.51 \cdot 10^{13}$	0	700
	$\text{HO}_2 + \text{H} \leftarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$5.50 \cdot 10^{13}$	0	57 800
9	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$5.01 \cdot 10^{13}$	0	1 000
	$\text{HO}_2 + \text{OH} \leftarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6.31 \cdot 10^{14}$	0	73 860
10	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}_2$	$3.98 \cdot 10^{13}$	0	42 640
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \leftarrow 2\text{HO}_2$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	1 000
11	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1.70 \cdot 10^{12}$	0	3 750
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \leftarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$7.24 \cdot 10^{11}$	0	18 700
12	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{OH} + \text{M}$	$2.19 \cdot 10^{16}$	0	105 000
	$\text{H}_2\text{O} + \text{M} \leftarrow \text{H} + \text{OH} + \text{M}$	$1.41 \cdot 10^{23}$	-2.0	0
	H <sub>2</sub> O/6.5/O <sub>2</sub> /0.4/N <sub>2</sub> /1.0/			
13	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$1.66 \cdot 10^{15}$	0	-1 000
	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \leftarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$2.29 \cdot 10^{15}$	0	45 900
	H <sub>2</sub> O/6.5/O <sub>2</sub> /0.4/N <sub>2</sub> /1.0/			
14	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{OH} + \text{M}$	$1.20 \cdot 10^{17}$	0	45 500
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \leftarrow 2\text{OH} + \text{M}$	$9.12 \cdot 10^{14}$	0	-5 070
	H <sub>2</sub> O/6.5/O <sub>2</sub> /0.4/N <sub>2</sub> /1.0/			
15	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{16}$	0	0
	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \leftarrow \text{OH} + \text{M}$	$7.94 \cdot 10^{19}$	-1.0	103 720
	H <sub>2</sub> O/6.5/O <sub>2</sub> /0.4/N <sub>2</sub> /1.0/			
16	$\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{O} + \text{M}$	$5.13 \cdot 10^{15}$	0	115 000
	$\text{O}_2 + \text{M} \leftarrow 2\text{O} + \text{M}$	$4.68 \cdot 10^{15}$	-0.28	0
	H <sub>2</sub> O/6.5/O <sub>2</sub> /0.4/N <sub>2</sub> /1.0/			
17	$\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{H} + \text{M}$	$2.19 \cdot 10^{14}$	0	96 000
	$\text{H}_2 + \text{M} \leftarrow 2\text{H} + \text{M}$	$3.02 \cdot 10^{15}$	0	0
	H <sub>2</sub> O/6.5/O <sub>2</sub> /0.4/N <sub>2</sub> /1.0/			

## Модель Уилсона — Маккормака

ELEMENTS

H O N

SPECIES

H O H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> OH H<sub>2</sub>O HO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> N<sub>2</sub>

№ п/п	Реакция	A, моль, см <sup>3</sup> , с	$\beta$	$E_a$ , кал/моль
1	H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> ↔ HO <sub>2</sub> + H	1.0 · 10 <sup>14</sup>	0	56 000
2	H + O <sub>2</sub> ↔ OH + O	2.6 · 10 <sup>14</sup>	0	16 800
3	O + H <sub>2</sub> ↔ OH + H	1.8 · 10 <sup>10</sup>	1.0	8 900
4	OH + H <sub>2</sub> ↔ H + H <sub>2</sub> O	2.2 · 10 <sup>13</sup>	0	5 150
5	2OH ↔ O + H <sub>2</sub> O	6.3 · 10 <sup>12</sup>	-2.0	1 090
6	H + OH + M ↔ H <sub>2</sub> O + M	2.2 · 10 <sup>22</sup>	-1.0	0
	H <sub>2</sub> O/6.0/N <sub>2</sub> /1.0/			
7	2H + M ↔ H <sub>2</sub> + M	6.4 · 10 <sup>17</sup>	-0.6	0
	H <sub>2</sub> /2.0/H <sub>2</sub> O/6.0/N <sub>2</sub> /1.0/			
8	H + O + M ↔ OH + M	6.0 · 10 <sup>16</sup>	0	0
	H <sub>2</sub> O/5.0/N <sub>2</sub> /1.0/			
9	H + O <sub>2</sub> + M ↔ HO <sub>2</sub> + M	2.1 · 10 <sup>15</sup>	0	-1 000
	H <sub>2</sub> /2.0/H <sub>2</sub> O/16.0/N <sub>2</sub> /1.0/			
10	2O + M ↔ O <sub>2</sub> + M	6.0 · 10 <sup>13</sup>	0	-1 800
11	HO <sub>2</sub> + H ↔ 2OH	1.4 · 10 <sup>14</sup>	0	1 080
12	HO <sub>2</sub> + H ↔ H <sub>2</sub> O + O	1.0 · 10 <sup>13</sup>	0	1 080
13	HO <sub>2</sub> + O ↔ O <sub>2</sub> + OH	1.5 · 10 <sup>13</sup>	0	950
14	HO <sub>2</sub> + OH ↔ H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	8.0 · 10 <sup>12</sup>	0	0
15	2HO <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2.0 · 10 <sup>12</sup>	0	0
16	H + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1.4 · 10 <sup>12</sup>	0	3 600
17	O + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ↔ OH + HO <sub>2</sub>	1.4 · 10 <sup>13</sup>	0	6 400
18	OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	6.1 · 10 <sup>12</sup>	0	1 430
19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M ↔ 2OH + M	1.2 · 10 <sup>17</sup>	0	45 500
	H <sub>2</sub> O/15.0/N <sub>2</sub> /1.0/			

## Модель Петерсена — Хэнсона

ELEMENTS

H O N

SPECIES

H O H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> OH H<sub>2</sub>O HO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> N<sub>2</sub>

№ п/п	Реакция	A, моль, см <sup>3</sup> , с	$\beta$	E <sub>a</sub> , кал/моль
1	O + H <sub>2</sub> ↔ H + OH	5.00 · 10 <sup>04</sup>	2.7	6 290
2	H + O <sub>2</sub> + M ↔ HO <sub>2</sub> + M	2.80 · 10 <sup>18</sup>	-0.9	0
	O <sub>2</sub> /0/H <sub>2</sub> O/0/N <sub>2</sub> /0/			
3	H + 2O <sub>2</sub> ↔ HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	3.00 · 10 <sup>20</sup>	-1.7	0
4	H + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O ↔ HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	9.38 · 10 <sup>18</sup>	-0.8	0
5	H + O <sub>2</sub> ↔ O + OH	8.30 · 10 <sup>13</sup>	0	14 413
6	H + HO <sub>2</sub> ↔ O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	2.80 · 10 <sup>13</sup>	0	1 068
7	H + HO <sub>2</sub> ↔ 2OH	1.34 · 10 <sup>14</sup>	0	635
8	H + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ↔ HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	1.21 · 10 <sup>07</sup>	2.0	5 200
9	OH + H <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> O + H	2.16 · 10 <sup>08</sup>	1.5	3 430
10	2OH( + M) ↔ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( + M)	7.40 · 10 <sup>13</sup>	-0.4	0
	LOW / 2.30 · 10 <sup>18</sup> -0.9 -1 700 /			
	TROE / 0.7346, 94.0, 1 756.0, 5 182.0 /			
H <sub>2</sub> /2.0/H <sub>2</sub> O/6.0/N <sub>2</sub> /1.0/				
11	OH + HO <sub>2</sub> ↔ O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2.90 · 10 <sup>13</sup>	0	-500
12	OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ↔ HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1.75 · 10 <sup>12</sup>	0	320
13	OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ↔ HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	5.80 · 10 <sup>14</sup>	0	9 560
14	2HO <sub>2</sub> ↔ O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.30 · 10 <sup>11</sup>	0	-1 630
15	2HO <sub>2</sub> ↔ O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4.20 · 10 <sup>14</sup>	0	12 000
16	2O + M ↔ O <sub>2</sub> + M	1.20 · 10 <sup>17</sup>	-1.0	0
	H <sub>2</sub> /2.4/H <sub>2</sub> O/15.4/N <sub>2</sub> /1.0/			
17	O + H + M ↔ OH + M	5.00 · 10 <sup>17</sup>	-1.0	0
	H <sub>2</sub> /2.0/H <sub>2</sub> O/6.0/N <sub>2</sub> /1.0/			
18	H + OH + M ↔ H <sub>2</sub> O + M	2.20 · 10 <sup>22</sup>	-2.0	0
	H <sub>2</sub> /0.73/H <sub>2</sub> O/3.65/N <sub>2</sub> /1.0/			
19	2H + M ↔ H <sub>2</sub> + M	1.00 · 10 <sup>18</sup>	-1.0	0
	H <sub>2</sub> /1.7/H <sub>2</sub> O/7.0/N <sub>2</sub> /1.0/			
20	H + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> ↔ HO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	2.60 · 10 <sup>19</sup>	-1.2	0

Поступила в редакцию 23.03.2020.

После доработки 19.11.2020.

Принята к публикации 02.12.2020.