

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ДЕТОНАЦИИ ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ.

ЧАСТЬ II

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

Представлены наиболее полные данные о детонационной опасности водорода в смеси с кислородом и воздухом при дополнительном разбавлении смеси инертными газами, а также при наличии в смеси водяного пара. Наиболее важными являются данные о критической энергии инициирования детонации, которая служит мерой взрывоопасности горючих систем: чем меньше критическая энергия, тем опаснее смесь. В научной литературе имеется лишь ограниченное количество достоверных экспериментальных данных о критической энергии инициирования детонации (тем более, для волн различной симметрии).

Ключевые слова: водородная энергетика, взрывобезопасность АЭС, задержка воспламенения, кинетические данные для детонации, топливно-кислородные смеси (ТКС), топливно-воздушные смеси (ТВС).

DOI 10.15372/FGV2023.9316
EDN LWIPLG

ВВЕДЕНИЕ

В части I статьи [1] представлены наиболее полные данные о детонационной опасности водорода в смеси с кислородом и воздухом в области концентраций от нижнего до верхнего предела при варьировании начального давления и температуры (по отдельности или совместно). В данной части II рассмотрены водородные смеси, разбавленные инертными газами, а также смеси с водяным паром. Инертный аргон широко используется при ударно-волновых исследованиях кинетических параметров смесей (задержки воспламенения, динамики образования промежуточных радикалов и т. д.). Азот является составной частью воздуха, и его влияние зачастую не учитывается при химических превращениях, что далеко не столь очевидно. Вода традиционно используется как основное огнетушащее средство, однако у нее в последнее время обнаружено много иных «способностей», например, образование газогидратов, возможность паровой конверсии метана с образованием горючего синтез-газа. При аварийном разрушении оболочки реактора АЭС и попадании воды в высокотемпературную зону реактора возможны ее диссоциация и образование большого количества газообразных водорода и кислорода, смешанного с водя-

ным паром. Несмотря на последующее разбавление такой топливно-кислородной смеси в воздушной атмосфере существует большая вероятность ее воспламенения (аварии в Чернобыле и на Фукусиме). Последствия могут быть существенно более тяжелыми, если горение водорода будет происходить взрывным или детонационным способом. Как и в части I статьи, основное внимание уделяется данным о критической энергии инициирования детонации E_* , которая является мерой взрывоопасности горючих систем: чем меньше E_* , тем опаснее смесь.

СМЕСИ H_2 — O_2 —ИНЕРТНЫЙ ГАЗ

Обзор экспериментальных данных о параметрах смесей, разбавленных инертными газами, представлен в [2]. В табл. 1–3 приведены расчетные данные для стехиометрической смеси водорода с кислородом при ее разбавлении одноатомными аргоном и гелием и двухатомным азотом. Основная идея — вывод горючей смеси за границу нижнего концентрационного предела за счет добавок нереагирующих компонентов. Особая роль азота обусловлена его присутствием в составе воздуха, являющегося базовым компонентом при сжигании топлива в энергетических устройствах различного назначения.

В приводимых в статье таблицах представлены следующие параметры: молярная

Таблица 1

Параметры ДВ при разбавлении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ аргоном ($p_0 = 1$ атм, $T_0 = 298$ К)

$c(\text{Ar})$	μ_0 , г/моль	γ_0	c_0 , м/с	D_0 , м/с	p/p_0	M_0	μ , г/моль	T , К	Q_g , кал/г	a , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0.9	37.15	1.624	329	1 236	9.3	3.755	38.43	1 830	102	29.9	0.67	264	103 900
0.85	35.75	1.605	334	1 426	12.5	4.276	37.56	2 378	154	7.5	0.228	15.89	1 107
0.8	34.36	1.587	338	1 544	14.7	4.563	36.53	2 726	197	3.7	0.143	4.16	121
0.7	31.56	1.554	349	1 693	16.9	4.846	34.18	3 077	273	1.9	0.095	1.167	14.4
0.625	29.47	1.531	359	1 782	17.7	4.964	32.3	3 223	334	1.5	0.082	0.717	6.3
0.5	25.98	1.498	378	1 924	18.4	5.090	29.03	3 381	451	1.3	0.073	0.468	3.0
0.4	23.18	1.474	397	2 047	18.7	5.157	26.31	3 468	569	1.2	0.072	0.406	2.3
0.25	18.99	1.442	434	2 266	18.8	5.225	22.06	3 567	809	1.3	0.076	0.403	2.1
0.143	16	1.421	469	2 467	18.9	5.256	18.9	3 621	1 057	1.4	0.083	0.449	2.4
0.091	14.55	1.412	491	2 584	18.8	5.268	17.33	3 645	1 214	1.5	0.088	0.487	2.7
0	12.01	1.397	537	2 837	18.8	5.283	14.52	3 682	1 580	1.7	0.099	0.593	3.6

Таблица 2

Параметры ДВ при разбавлении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ гелием ($p_0 = 1$ атм, $T_0 = 298$ К)

$c(\text{He})$	μ_0 , г/моль	γ_0	c_0 , м/с	D_0 , м/с	p/p_0	M_0	μ , г/моль	T , К	Q_g , кал/г	a , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0.9	4.8	1.624	915	3 437	9.3	3.755	4.97	1 830	790	83	1.86	2 040	$2.23 \cdot 10^6$
0.85	5.2	1.605	874	3 738	12.5	4.276	5.47	2 378	1 055	20	0.60	109	19 940
0.8	5.6	1.587	838	3 823	14.7	4.563	5.96	2 726	1 206	9.3	0.36	25.51	1 834
0.7	6.41	1.554	775	3 758	16.9	4.846	6.94	3 077	1 347	4.3	0.21	5.75	157
0.625	7.01	1.531	736	3 654	17.7	4.964	7.68	3 223	1 403	3.1	0.17	3.01	54.2
0.5	8.01	1.498	681	3 466	18.4	5.090	8.95	3 381	1 463	2.3	0.13	1.52	17.5
0.4	8.81	1.474	644	3 321	18.7	5.157	9.99	3 468	1 497	2.0	0.12	1.07	9.8
0.25	10.01	1.442	598	3 122	18.8	5.225	11.62	3 567	1 534	1.8	0.10	0.76	5.6
0.143	10.87	1.421	569	2 993	18.9	5.256	12.84	3 621	1 545	1.7	0.10	0.66	4.3
0.091	11.28	1.412	557	2 934	18.8	5.268	13.44	3 645	1 564	1.7	0.10	0.63	4.0
0	12.01	1.397	537	2 837	18.8	5.283	14.52	3 682	1 580	1.7	0.10	0.59	3.6

концентрация c инертного газа, молекулярная масса μ_0 , показатель адиабаты γ_0 и скорость звука c_0 исходной смеси, скорость детонационной волны (ДВ) D_0 , давление в продуктах детонации p/p_0 , число Маха M_0 ДВ, молекулярная масса μ и температура T продуктов, удельное энерговыделение смеси Q_g , размер детонационной ячейки a , критическая энергия инициирования детонации (E_i) в случае плоской (E_1),

цилиндрической (E_2) и сферической (E_3) симметрии, d_b — диаметр тела, инициирующего смесь при полетной скорости $w = D_0$.

На рис. 1 приведены зависимости наиболее важных параметров ДВ в стехиометрической смеси водорода с кислородом при ее разбавлении инертными газами: одноатомными аргоном или гелием и двухатомным азотом. Рис. 1, а иллюстрирует изменение скорости де-

Таблица 3
Параметры ДВ при разбавлении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ азотом ($p_0 = 1$ атм, $T_0 = 298$ К)

$c(\text{N}_2)$	μ_0 , г/моль	γ_0	c_0 , м/с	D_0 , м/с	p/p_0	M_0	μ , г/моль	T , К	Q_g , кал/г	a , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0.85	25.62	1.415	370	1 309	8.2	3.538	26.96	1 525	223	327	8.35	30 550	$1.12 \cdot 10^8$
0.8	24.81	1.414	376	1 469	9.9	3.909	26.58	1 861	306	84	2.60	1 887	$1.37 \cdot 10^6$
0.7	23.21	1.412	388	1 722	13.0	4.434	25.69	2 433	471	16.7	0.69	70	7 097
0.625	22.01	1.410	399	1 862	14.6	4.673	24.83	2 740	582	8.3	0.40	17.6	766
0.5	20.01	1.408	418	2 049	16.2	4.908	23.1	3 076	745	4.2	0.23	4.4	84
0.4	18.41	1.405	435	2 185	17.0	5.023	21.54	3 255	873	3.1	0.18	2.3	30
0.25	16.01	1.402	466	2 396	17.9	5.142	19.03	3 450	1 085	2.3	0.14	1.2	10.5
0.143	14.3	1.400	493	2 564	18.3	5.205	17.14	3 557	1 266	2.0	0.12	0.9	6.2
0.091	13.47	1.399	507	2 655	18.5	5.232	16.2	3 603	1 368	1.9	0.11	0.7	5.0
0	12.01	1.397	537	2 837	18.8	5.283	14.52	3 682	580	1.7	0.10	0.6	3.6

тонации D_0 : при добавлении аргона или азота наблюдается уменьшение D_0 , добавление гелия приводит сначала к увеличению D_0 , достижению максимума и только затем к уменьшению D_0 . При этом удельное энерговыделение Q_g всех этих инертных газов только уменьшается, не повторяя профиль D_0 для гелия. На рис. 1,б приведена температура смеси за падающей ударной волной (УВ) (T_2) (скорость которой D_0), а также температура продуктов детонации (T). При общем уменьшении температуры продуктов детонации обращает на себя внимание совпадение линий T для одноатомных газов Ar и He и большее снижение T при добавках двухатомного азота. Еще одна характерная деталь — при монотонном снижении температуры T продуктов детонации наблюдается увеличение температуры T_2 исходной смеси в зоне индукции и возникновение максимумов T_2 по мере разбавления смеси одноатомными газами. Рис. 1,б демонстрирует скачки температуры Θ и давления P в продуктах детонации (и вновь — совпадение линий для одноатомных газов). Безразмерный тепловой эффект q ведет себя подобно Θ с той же особенностью — совпадением линий $q(c)$ для He и Ar.

На рис. 1,г представлены результаты расчета размера детонационной ячейки при разбавлении смеси инертными газами. Отметим несколько особенностей этого графика. Первое — наличие минимума a при разбавлении смеси одноатомным аргоном, что нехарактерно

для одноатомного гелия (см. табл. 1, 2). Второе — штриховая линия для случая разбавления смеси двухатомным азотом соответствует расчетам a по формуле для задержки воспламенения типа Аррениуса с постоянными кинетическими коэффициентами, а сплошная линия для N_2 — расчетам с переменными коэффициентами. Следует отметить, что штриховая линия незначительно отличается от линии a , рассчитанной по схеме детальной кинетики. В то же время на рис. 2 четко видно, что экспериментальные значения a [2–5] при увеличении концентрации азота нарастают по более крутым законам и соответствуют на рис. 1,г верхней сплошной линии для N_2 . При переходе от $n = 0$ до $n = 3.76$ (от топливно-кислородной смеси (ТКС) до топливно-воздушной смеси (ТВС)) молярная концентрация азота достигает величины $c(\text{N}_2) = 3.76/6.76 = 0.556$, что соответствует стехиометрическому соотношению в водородно-воздушной смеси (коэффициент $n = 3.76$ — принятное соотношение азот/кислород для воздуха).

Поскольку критические энергии инициирования детонации E_i , $i = 1, 2, 3$, пропорциональны a , то и в профилях E_i наблюдается также более крутое нарастание по мере увеличения концентрации азота и при переходе от ТКС к ТВС (линии a и E_i качественно похожи, сильно различаясь численными значениями — см. табл. 3). Линия E_i , как и линия a , характеризуется минимумом для Ar; для He и

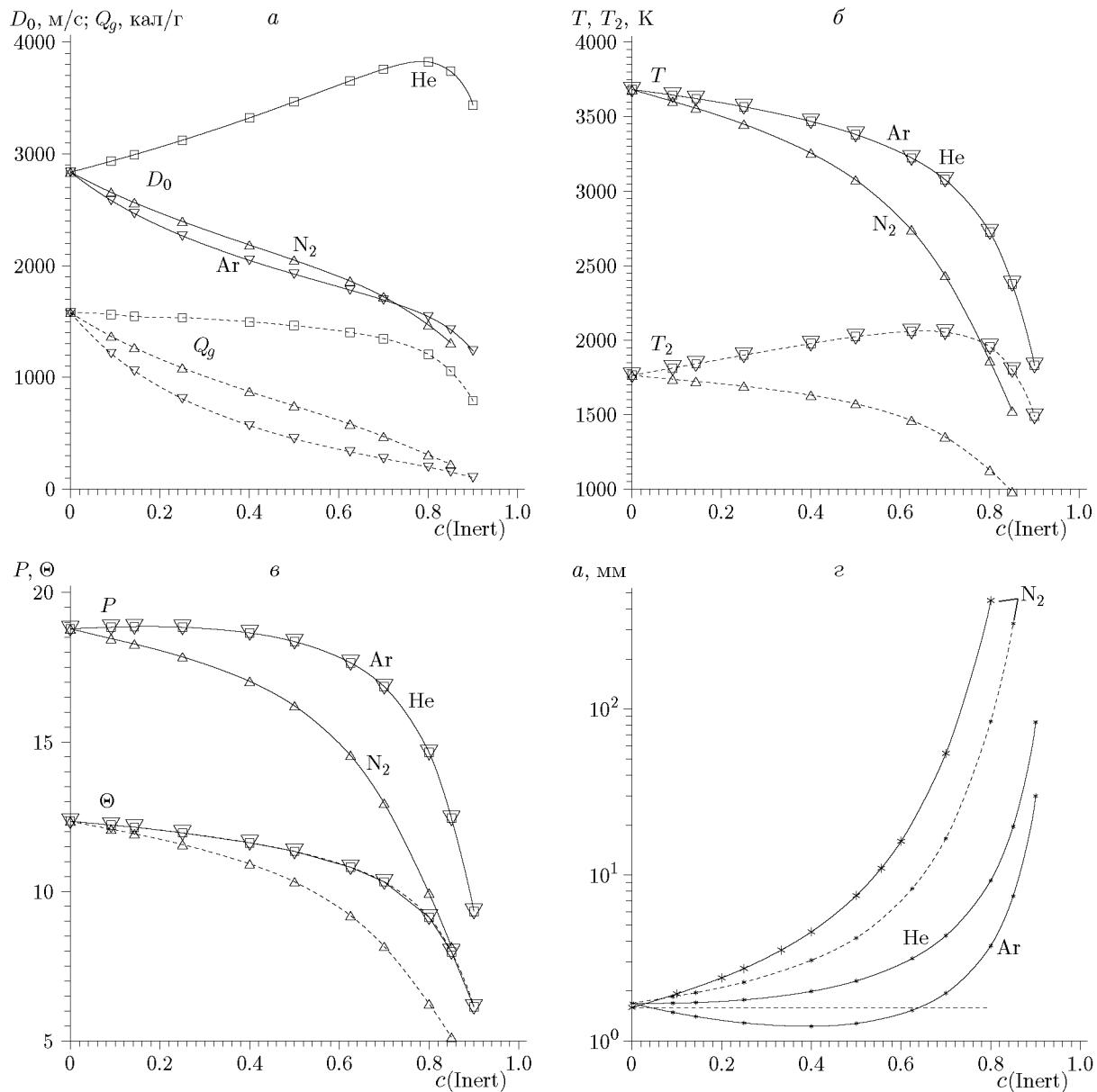


Рис. 1. Скорость ДВ, удельное энерговыделение смеси (а), температуры продуктов детонации и исходной смеси в зоне индукции (б), безразмерные давление и температура (отнесенные к начальным значениям) (в) и размер детонационных ячеек (г) в зависимости от молярной концентрации инертной добавки в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + n(\text{Inert})$

N_2 подобный эффект не наблюдается.

СМЕСИ $\text{H}_2-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ И H_2 —воздух— H_2O

Водородные смеси с водяным паром представляют особый интерес не только при анализе безопасности атомных реакторов, но и при работе опреснительных установок, мощных электролизеров, аккумуляторных батарей

и т. д. Отдельные аспекты таких систем (в основном скорость ДВ и размер детонационных ячеек) анализировались в [6–13] в предположении гомогенности смеси (пар в газовой фазе). В данной статье рассмотрены как гомогенные, так и гетерогенные системы.

Основные экспериментальные исследования были выполнены на установке, схема которой приведена на рис. 3. Детонационная труба 1 внутреннего диаметра $d_1 = 20$ мм, дли-

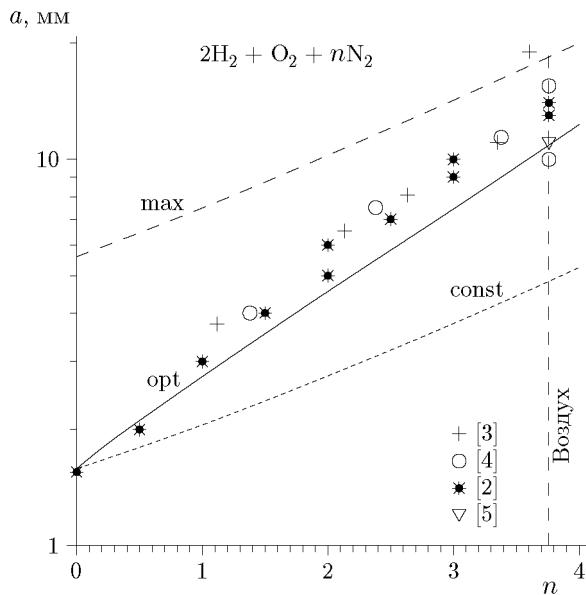


Рис. 2. Экспериментальные данные о размере детонационной ячейки с более крутым нарастанием при разбавлении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ азотом: линии const, opt, max — расчетные зависимости $a(n)$, полученные при использовании данных [2–5]

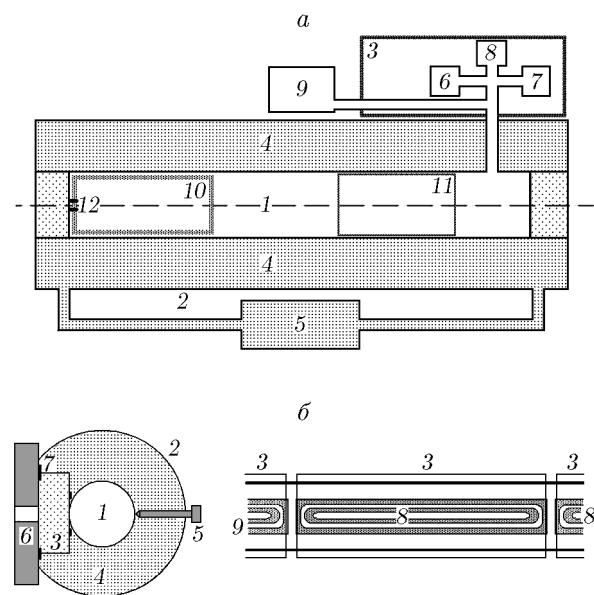


Рис. 3. Схема экспериментальной установки

ной $L = 200$ мм, с толщиной стенки 2.5 мм размещалась на оси другой толстостенной трубы 2 с внутренним диаметром $d_2 = 60$ мм и толщиной стенки 10 мм. Внутренние пространства труб были изолированы торцевыми фланцами друг от друга и от внешней среды. Пространство между трубами заполнялось горячей водой 4, которая циркулировала с по-

мощью насоса терmostата 5. Для уменьшения ошибок измерения металлические трубопроводы, подводящие газовые компоненты 6–8, и контрольно-измерительная аппаратура 9 располагались на радиаторе 3, температура которого совпадала с температурой терmostатированной жидкости. Перед заполнением горючей смесью детонационная труба 1 предварительно откачивалась вакуумным насосом. Все подводящие магистрали снабжены кранами с блокировкой, исключающей подачу высоковольтного инициирующего импульса при открытом кране (на схеме не приведены). После наполнения детонационной трубы 1 смесью и инжекции в нее пары осуществлялось инициирование смеси разрядом высоковольтного конденсатора на электроды 12. Вблизи электродов располагался ускоритель перехода горения в детонацию 10, который обеспечивал формирование самоподдерживающейся ДВ уже вблизи электродов и ее дальнейшее распространение вдоль трубы 1. Детонационная ячейка регистрировалась с помощью закопченной фольги 11. На рис. 3, б дополнительно представлены некоторые детали установки: в теле трубы 1 для регистрации свечения ДВ и продуктов детонации выфрезеровывалось несколько узких (2 мм) продольных щелей 8, между соседними щелями оставлялась непрорезанная металлическая перемычка для сохранения жесткости трубы 1. Щели закрывались оптически прозрачными стеклами 3 с использованием уплотнительных резиновых прокладок. Трубка 1 центрировалась в терmostатированной «рубашке» с помощью винта 5, а стекла 3 зажимались между трубкой 1 и пластиной 6 через резиновые уплотнители 7 (пазы 9 в теле трубы 1). В пластине 6 выфрезеровывался сквозной паз для вывода свечения из трубы 1 к фоторегистратору, а сама пластина крепилась болтами к толстостенному металлическому внешнему корпусу «рубашки» 2. Экспериментальная установка позволяла безопасно работать в диапазоне начального давления $p_0 = 0.1 \div 1.0$ атм и начальной температуры $T_0 = 20 \div 100$ °С. Скорость детонации и размер детонационной ячейки являлись измеряемыми параметрами.

Проведение эксперимента схематично соответствовало (P – V)-диаграмме газа Ван-дер-Ваальса, представленной на рис. 4. При температурах смеси (например, изотерма T_1), меньших критической температуры T_* , в нее впрыскивался газообразный перегретый водяной пар

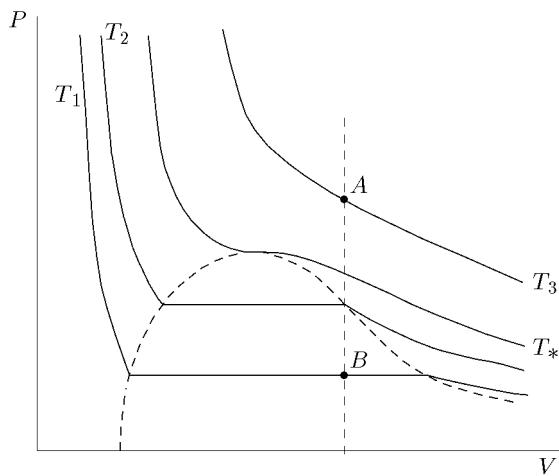


Рис. 4. Идеализированная схема создания гетерогенной системы водород — кислород — водяной пар (газообразный и жидкий)

(точка A), который при остывании до T_1 частично конденсировался и создавал изучаемую гетерогенную горючую систему (точка B).

При расчетах начальное давление смеси $\text{H}_2\text{—O}_2$ (или $\text{H}_2\text{—воздух}$) варьировалось в диапазоне $p_0 = 0.1 \div 50$ атм, начальная температура — в диапазоне $T_0 = 0 \div 500^\circ\text{C}$.

Ниже температуры кипения пар рассматривался в газообразной форме до тех пор, пока его парциальное давление было меньше или равно давлению насыщения при данной начальной температуре; при более высоких концентрациях часть пара считалась жидкостью. Выше температуры кипения весь пар считался га-

зообразным, при этом концентрация пара повышалась вплоть до значений, при которых расчетные величины критической энергии инициирования (и размера ячейки) демонстрировали чрезвычайно быстрое нарастание (аналог концентрационного предела детонации). При изменении начальной температуры T_0 учитывалось изменение теплоты испарения.

Расчеты проводились для следующих вариантов:

а) при фиксированной начальной температуре к стехиометрической смеси водород — кислород (водород — воздух) добавляется различное количество газообразного пара (ниже и вплоть до насыщения) так, чтобы суммарное начальное давление смеси и пара оставалось постоянным (например, $p_0 = 1, 10$ или 50 атм);

б) при фиксированной начальной температуре T_0 к смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (или стехиометрической смеси $\text{H}_2 + \text{воздух}$) добавляют пар до состояния насыщения (при этой же температуре T_0) так, чтобы парциальное давление смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в суммарной системе было постоянным (например, $p_0 = 1.0$ атм, а $p_{\text{общ}} = p_{\text{н-пар}} + p_0$);

в) при фиксированной начальной температуре к смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (или стехиометрической смеси $\text{H}_2 + \text{воздух}$) прибавляют такое количество пара, что он становится гетерогенным (газообразная и жидкая фазы). В этом случае при расчете параметров детонации учитывается энергия фазового перехода пара из жидкости в газ;

Таблица 4

Параметры ДВ в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$
при изменении начальной температуры T_0 и постоянном давлении $p_0 = 1.0$ атм

T_0 , $^\circ\text{C}$	D_0 , м/с	p/p_0	M_0	μ , г/моль	T , К	q	Q_g , кал/г	a , мм	d_b , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0	2845	20.6	5.53	14.55	3695	25.3	1600	1.5	3.4	1.00	0.60	5.36
25	2837	18.8	5.28	14.52	3682	22.9	1580	1.6	3.6	0.98	0.62	5.95
50	2829	17.3	5.06	14.48	3669	20.9	1562	1.7	3.8	0.96	0.63	6.48
75	2821	16.0	4.87	14.45	3658	19.2	1544	1.7	4.0	0.93	0.64	6.94
100	2814	14.9	4.69	14.42	3648	17.8	1527	1.8	4.2	0.91	0.65	7.35
150	2800	13.1	4.39	14.36	3630	15.4	1495	1.9	4.5	0.87	0.65	7.98
250	2774	10.5	3.92	14.25	3601	12.0	1433	2.0	5.0	0.79	0.63	8.56
350	2749	8.7	3.57	14.15	3579	9.7	1376	2.1	5.3	0.72	0.58	8.48
500	2713	6.9	3.17	14	3554	7.4	1293	2.1	5.6	0.63	0.50	7.74

г) к воздуху добавляют разные количества горючей смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$; этот вариант соответствует случаю диссоциации H_2O (например, при разрушении ядерного реактора) и накоплению стехиометрической водородно-кислородной смеси в реакторном зале.

Для сравнения в табл. 4 для чистой смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (без H_2O) представлены некоторые расчетные параметры при постоянном давлении $p_0 = 1.0$ атм и изменении начальной температуры. В части I статьи содержится аналогичная информация для случая, когда при изменении температуры T_0 постоянной поддерживалась плотность смеси (при этом в соответствии с уравнением идеального газа нужно синхронно изменять и начальное давление). В табл. 5 расчетные параметры приведены для случая, когда постоянной поддерживается начальная температура $T_0 = 298$ К при изменении давления p_0 и синхронном изменении плотности ρ_0 .

В табл. 6, 7 представлены расчетные параметры смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$ с исходным состоянием $T_0 = 298$ К и $p_0 = 1.0$ атм при их разбавлении двухфазным водяным паром.

Дополнительно к таблицам наиболее важные расчетные параметры приведены также в графическом виде.

Расчетные скорости детонации D_0 в зависимости от концентрации пара $c(\text{H}_2\text{O})$ при некоторых фиксированных начальных температурах показаны на рис. 5, а: D_0 уменьшается с ростом c , такое поведение характерно и для температуры продуктов детонации T (рис. 5, б). Например, при $T_0 = 348$ К скорость уменьшается с 2821 м/с при $c = 0$ до 1515 м/с при $c = 0.70$, а температура продуктов — с 3658 до 1431 К. Следует подчеркнуть, что скорость детонации D_0 и температура T продуктов при увеличении концентрации водяного пара спадают по-разному: чем меньше начальная температура, тем круче меняются величины. Это обусловлено тем, что при небольших температурах (и невысоких парциальных давлениях насыщенного пара) большая часть водяного пара находится в жидким состоянии и на ее перевод в газообразное состояние в продуктах детонации требуется затратить заметную часть энерговыделения смеси Q_g . Результатом таких затрат на фазовый переход является более быстрое снижение скорости ДВ и конечной температуры, а также более

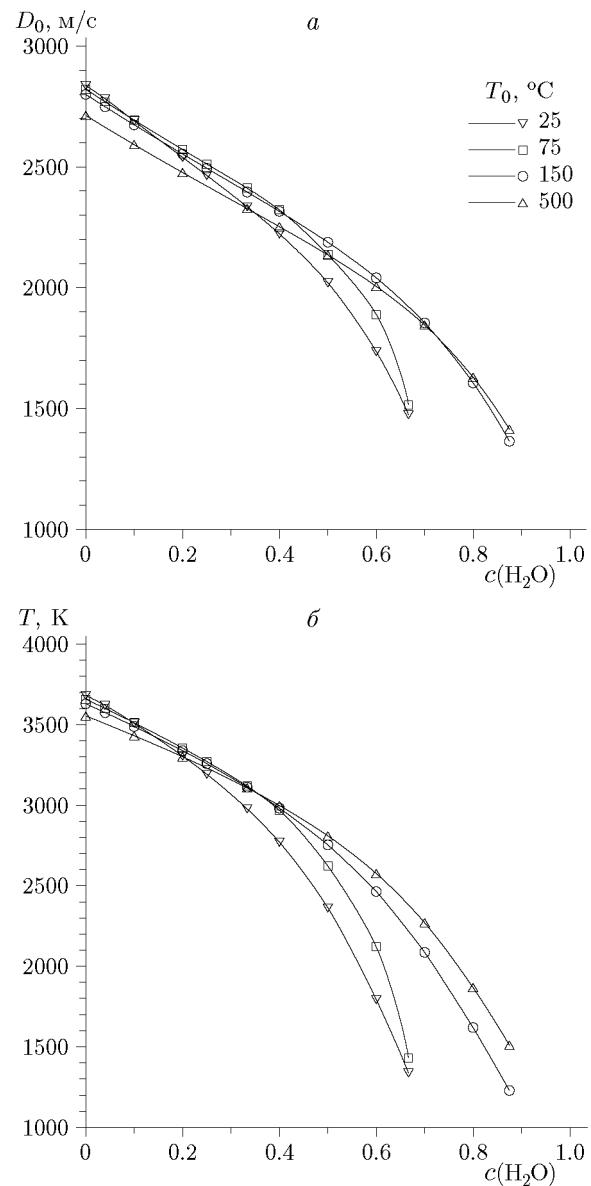


Рис. 5. Скорость ДВ (а) и температура продуктов детонации (б) смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 +$ пар в зависимости от концентрации пара при некоторых фиксированных начальных температурах

быстрое достижение концентрационного предела распространения ДВ в смесях с водяным паром. При более высоких начальных температурах (и более высоких парциальных давлениях насыщенного пара) доля жидкого водяного пара снижается, что обеспечивает меньшие затраты Q_g на фазовый переход и менее крутое снижение D_0 и T , а также сдвиг концентрационного предела распространения в сторону больших концентраций водяного пара. Чем выше T_0 , тем больше концентрационный пре-

Таблица 5

Параметры ДВ в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$
при изменении начального давления p_0 и постоянной температуре $T_0 = 298 \text{ K}$

p_0 , МПа	D_0 , м/с	p/p_0	M_0	μ , г/моль	T , К	Q_g , кал/г	a , мм	d_b , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0.1	2 713	17.3	5.051	14.1	3 278	1 337	22.7	56	1.5	13.3	2 138
1	2 837	18.8	5.283	14.5	3 682	1 580	1.6	3.6	0.98	0.62	5.9
10	2 958	20.3	5.509	15.1	4 143	1 873	0.12	0.24	0.66	0.03	0.02
50	3 035	21.3	5.652	15.6	4 485	2 101	0.02	0.04	0.52	0.004	0.0004

Таблица 6

Параметры ДВ при разбавлении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$
двухфазным водяным паром ($T_0 = 298 \text{ K}$, $p_0 = 1.0 \text{ атм}$)

$c(\text{H}_2\text{O})$	μ_0 , г/моль	γ_0	D_0 , м/с	p/p_0	M_0	μ_0 , г/моль	T , К	q	Q_g , кал/г	a , мм	d_b , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0	12.01	1.397	2 837	18.8	5.283	14.52	3 682	22.9	1 580	1.6	3.6	1.0	0.6	5.9
0.04	12.25	1.394	2 782	18.5	5.238	14.82	3 620	23.1	1 559	1.8	4.1	1.1	0.8	8.7
0.1	12.61	1.390	2 690	17.8	5.146	15.33	3 508	23.8	1 557	2.2	5.2	1.4	1.2	16
0.2	13.21	1.383	2 540	16.7	4.985	16.15	3 305	24.7	1 532	3.3	7.8	2.0	2.6	51
0.25	13.51	1.380	2 465	16.1	4.898	16.53	3 192	24.9	1 509	4.0	9.8	2.4	4.0	97
0.33	14.01	1.375	2 335	15.0	4.735	17.1	2 977	24.9	1 450	6.2	15.4	3.6	9.2	341
0.4	14.41	1.371	2 223	14.0	4.578	17.48	2 770	24.5	1 378	9.6	24.6	5.5	22	1 303
0.5	15.01	1.364	2 021	11.9	4.257	17.87	2 363	22.6	1 214	27.4	72	14.4	160	29 470
0.6	15.61	1.358	1 736	9.1	3.738	18.01	1 794	18.9	972	178	499	81	5 702	$8.01 \cdot 10^6$
0.66	16.01	1.355	1 475	6.8	3.221	18.02	1 338	15.8	792	1 391	4 259	559	$3 \cdot 10^5$	$3.77 \cdot 10^9$

Таблица 7

Параметры ДВ при разбавлении смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$
двухфазным водяным паром ($T_0 = 298 \text{ K}$, $p_0 = 1.0 \text{ атм}$)

$c(\text{H}_2\text{O})$	μ_0 , г/моль	γ_0	D_0 , м/с	p/p_0	M_0	μ_0 , г/моль	T , К	Q_g , кал/г	a , мм	d_b , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0	20.91	1.409	1 969	15.6	4.819	23.92	2 945	673	11.0	31	8.4	37	3 359
0.04	20.8	1.405	1 944	15.1	4.749	23.73	2 852	668	13.6	38	10.4	57	6 472
0.1	20.62	1.400	1 885	14.1	4.595	23.48	2 664	666	21.3	60	15.2	131	23 570
0.2	20.33	1.392	1 768	12.1	4.292	22.96	2 311	641	54.6	156	35	768	376 800
0.25	20.19	1.388	1 696	11.1	4.109	22.66	2 113	617	99.4	289	60	2 390	$2.23 \cdot 10^6$
0.33	19.95	1.382	1 554	9.2	3.751	22.12	1 757	563	353	1 078	195	27 060	$9.84 \cdot 10^7$
0.4	19.75	1.377	1 417	7.6	3.408	21.68	1 459	513	1 383	4 482	709	377 300	$5.88 \cdot 10^9$
0.42	19.68	1.375	1 357	6.9	3.261	21.51	1 343	493	2 651	8 827	1 311	$1.33 \cdot 10^6$	$4.10 \cdot 10^{10}$

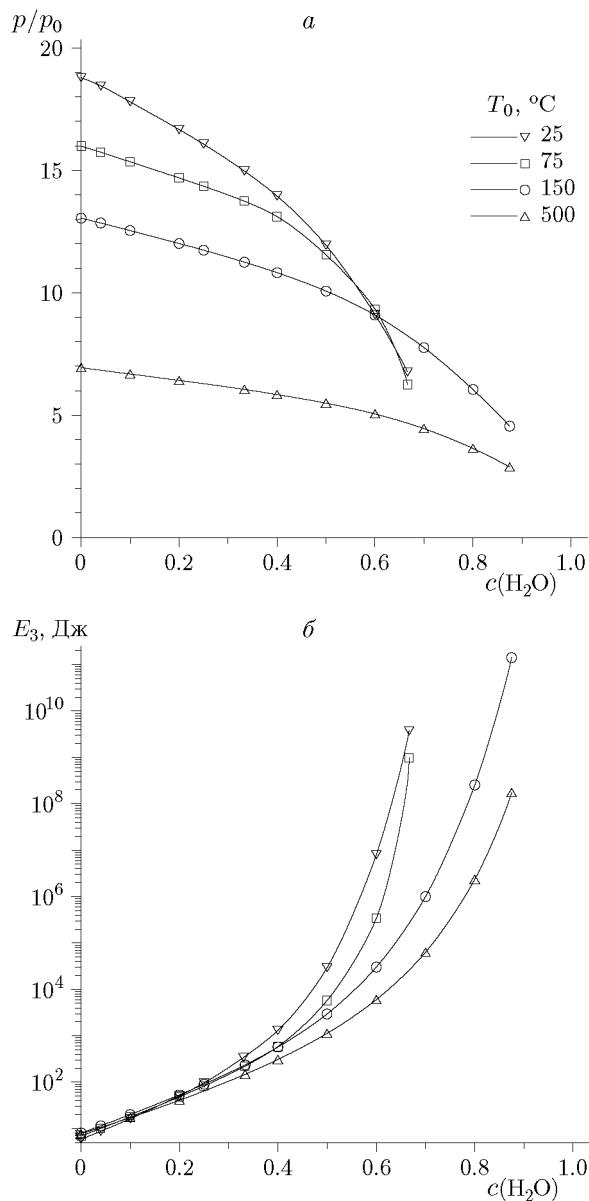


Рис. 6. Безразмерное давление в продуктах ДВ (*a*) и критическая энергия инициирования сферической детонации (*б*) смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 +$ пар в зависимости от концентрации пара при некоторых фиксированных начальных температурах

дел водородной смеси с водяным паром. Более наглядно (из-за масштаба) эти закономерности просматриваются на рис. 6, *a*, где представлены расчетные давления p/p_0 в продуктах детонации смесей с различными начальными температурами (в зависимости от молярной концентрации пара). Значения давления монотонно уменьшаются не только с увеличением c , но и T_0 (кривые для T/T_0 аналогичны). Мож-

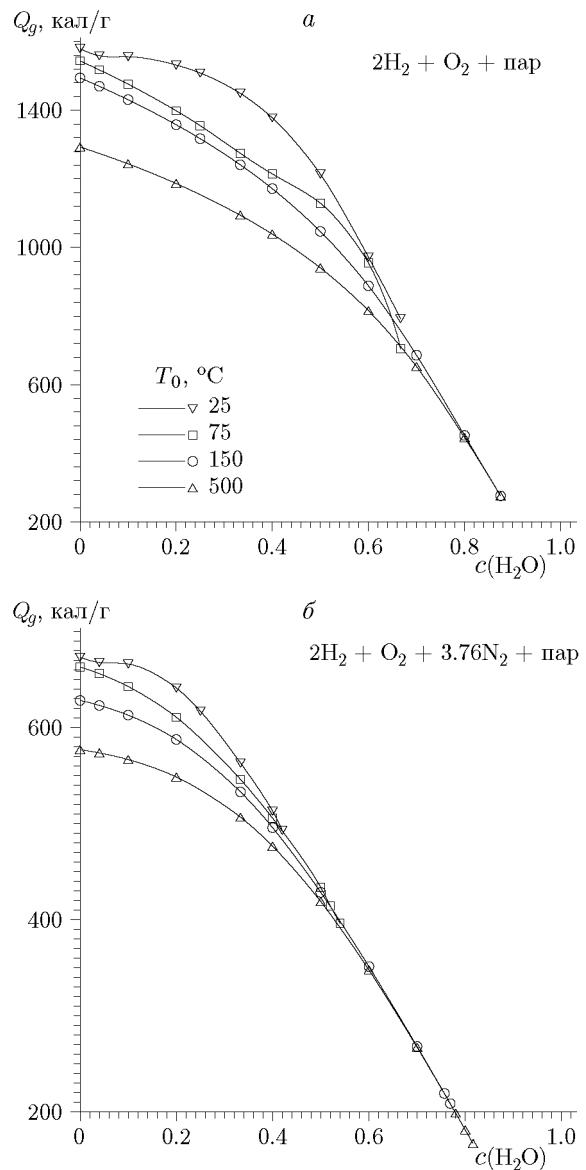


Рис. 7. Удельное энерговыделение смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 +$ пар (*a*) и $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2 +$ пар (*б*) в зависимости от концентрации пара при некоторых фиксированных начальных температурах

но отметить, что при более высоких концентрациях пара в продуктах детонации присутствует H_2O только в газообразном состоянии. Расчетная зависимость такого важного с точки зрения взрывобезопасности параметра, как критическая энергия инициирования сферической детонации E_3 , представлена на рис. 6, *б*. Поскольку E_3 функционально связана с размером детонационной ячейки a , то зависимость a качественно похожа на E_3 . Представленные на

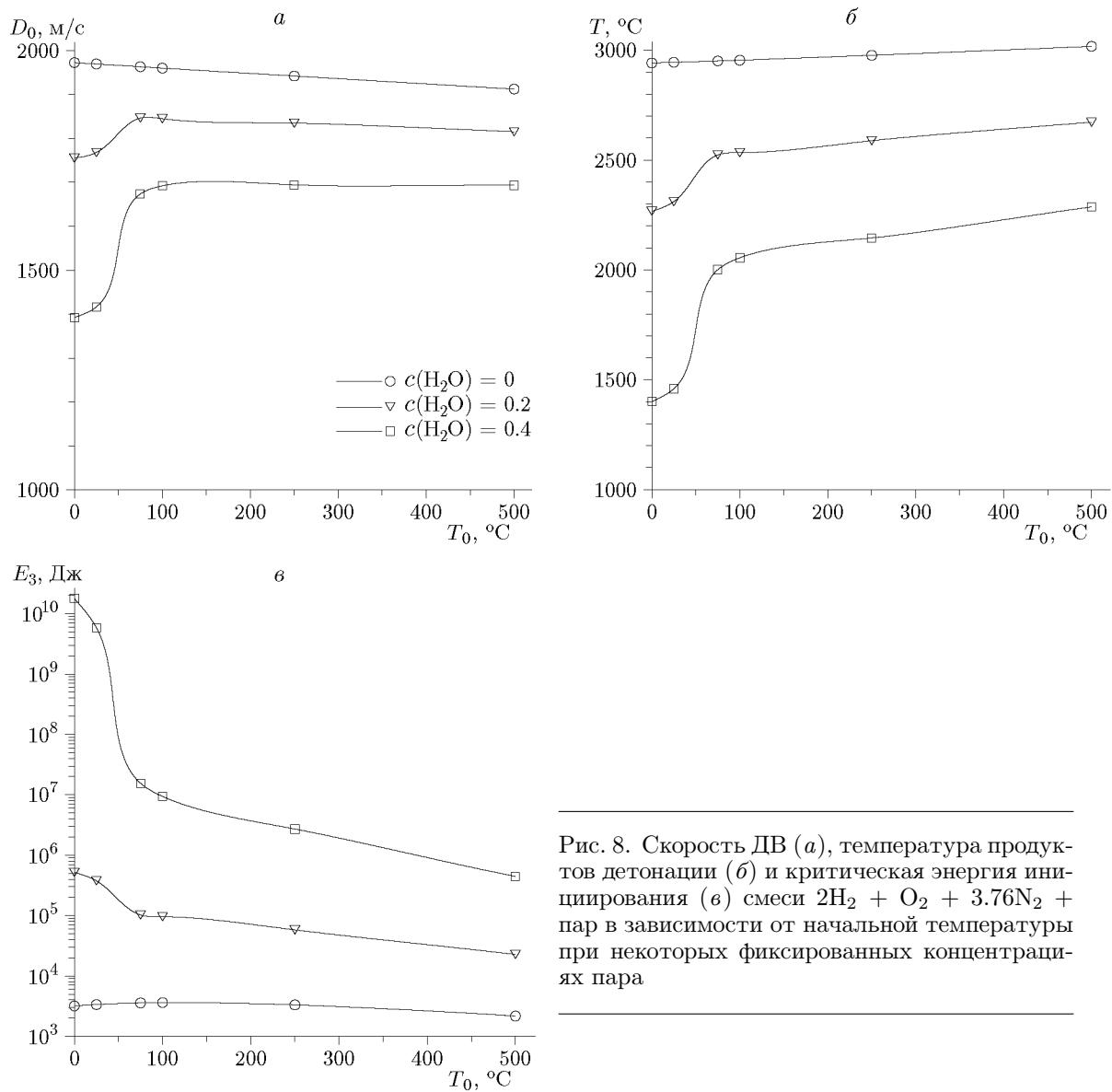


Рис. 8. Скорость ДВ (а), температура продуктов детонации (б) и критическая энергия инициирования (в) смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от начальной температуры при некоторых фиксированных концентрациях пара

рис. 5, 6 зависимости для ТКС с водяным паром качественно похожи на аналогичные зависимости для ТВС, отличаясь при этом значениями. Для примера, на рис. 7 приведены зависимости удельного энерговыделения Q_g для ТКС и ТВС с водяным паром; при схожем поведении зависимостей величина Q_g для ТВС практически вдвое меньше, чем для ТКС. Размер ячейки a и критическая энергия инициирования сферической детонации E_3 увеличиваются с ростом концентрации пара и особенно — вблизи пределов. Так, для водородно-кислородных смесей a возрастает от 1.7 мм при $c = 0$ до 831 мм при $c = 0.70$, а E_3 — от 6.9 до $9.8 \cdot 10^8$ Дж ($T_0 = 348$ К). Для воздушных смесей при этом

же значении T_0 размер a изменяется от 11.7 мм при $c = 0$ до 3911 мм при $c = 0.55$, а энергия E_3 — от $3.6 \cdot 10^3$ до $1.9 \cdot 10^{11}$ Дж. Интересно поведение скорости детонации D_0 , температуры продуктов T и критической энергии инициирования сферической детонации E_3 водородно-воздушных смесей с фиксированным количеством водяного пара. На рис. 8 четко видно заметное снижение D_0 и T и значительное увеличение E_3 в области температур до 100 °C, где энерговыделение смеси тратится не только на поддержание распространения ДВ, но и на фазовый переход водяного пара из жидкого состояния в газообразное. Потери тем больше, чем больше доля жидкой фазы. По этой при-

чине минимальные значения D_0 и T и максимальные значения E_3 приходятся на повышенные концентрации $c(\text{H}_2\text{O}) = 0.4$ и пониженные температуры (малые доли газообразного пара за счет заниженных давлений насыщения).

ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ И СМЕШЕНИЕ $\text{H}_2\text{—O}_2$ С ВОЗДУХОМ

В табл. 8 представлены результаты расчетов параметров детонации для случая, когда горючая смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ натекает в закрытый объем, первоначально заполненный атмосферным воздухом. При этом образуется смесь

$\alpha(2\text{H}_2 + \text{O}_2) + \text{воздух}$ с повышенным начальным давлением. В табл. 9 приведены аналогичные параметры для случая, когда горючая смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ натекает в «перфорированный» объем и вытесняет из него атмосферный воздух (с сохранением величины давления $p_0 = 1.0$ атм).

На рис. 9 представлены зависимости критической энергии инициирования сферической детонации для вышеприведенных условий: линия 1 соответствует герметичному состоянию реакторного зала при его заполнении продуктами диссоциации и повышению давления горючей смеси; линия 2 соответствует

Таблица 8

Параметры ДВ в смеси $\alpha(2\text{H}_2 + \text{O}_2) + \text{воздух}$
в герметично закрытом реакторном зале с атмосферным воздухом ($T_0 = 298$ К, $V = \text{const}$)

α	p_0 , МПа	D_0 , м/с	p/p_0	u , м/с	M_0	c_e , м/с	T , К	Q_g , кал/г	a , мм	d_b , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0.18	1.11	1 096	6.1	426	3.05	670	1 152	140	1 760	8 646	1 894	$1.25 \cdot 10^6$	$6.22 \cdot 10^{10}$
0.40	1.25	1 436	9.8	596	3.88	840	1 832	295	62.34	216.9	61.1	1 491	$1.38 \cdot 10^6$
0.68	1.43	1 687	12.8	726	4.40	961	2 404	458	11.23	33.45	11.9	53.23	6 259
1.06	1.67	1 886	15.0	831	4.75	1 054	2 858	620	3.78	10.42	4.6	7.05	224.3
1.59	2	2 058	16.6	921	4.98	1 138	3 208	782	1.74	4.55	2.5	1.78	22.56
2.38	2.5	2 216	17.7	999	5.14	1 217	3 477	947	0.96	2.37	1.7	0.64	4.03
3.70	3.33	2 381	18.7	1 078	5.27	1 303	3 707	1 134	0.55	1.29	1.2	0.27	0.87
6.35	5	2 562	19.5	1 163	5.39	1 400	3 927	1 361	0.29	0.65	0.9	0.11	0.17
14.28	10	2 779	20.4	1 262	5.52	1 517	4 190	1 674	0.12	0.25	0.7	0.03	0.02

Таблица 9

Параметры ДВ в смеси $\alpha(2\text{H}_2 + \text{O}_2) + \text{воздух}$ в «перфорированном» реакторном зале с атмосферным воздухом ($T_0 = 298$ К, $p_0 = 1.0$ атм, $p = \text{const}$, объем проницаемый)

α	D_0 , м/с	p , МПа	u , м/с	M_0	c_e , м/с	T , К	Q_g , кал/г	a , мм	d_b , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0.18	1 096	6.1	426	3.05	670	1 152	140	1 956	9 607	1 894	$14 \cdot 10^6$	$7.7 \cdot 10^{10}$
0.40	1 436	9.8	596	3.88	840	1 832	295	77.9	271.3	61	1 865	$2.2 \cdot 10^6$
0.68	1 686	12.8	726	4.40	960	2 401	457	16.1	48.1	12	77	12 950
1.06	1 880	14.9	830	4.73	1 050	2 839	614	6.4	17.8	4.8	12	664
1.59	2 042	16.4	915	4.94	1 127	3 152	762	3.6	9.7	2.7	4.0	108
2.38	2 190	17.4	990	5.08	1 200	3 372	907	2.6	6.6	1.9	2.0	34.7
3.70	2 338	18.1	1 061	5.18	1 277	3 531	1 059	2.1	5.1	1.4	1.2	16.2
6.35	2 495	18.6	1 135	5.25	1 360	3 649	1 226	1.8	4.2	1.2	0.8	9.3
14.28	2 671	19.0	1 217	5.31	1 454	3 741	1 423	1.6	3.6	1.0	0.6	6.0

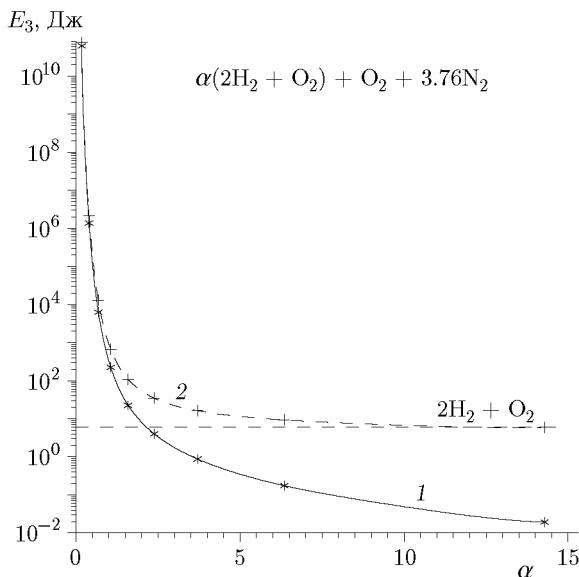


Рис. 9. Критическая энергия возбуждения сферической ДВ в герметичном (кривая 1) и «перфорированном» (2) реакторном зале

«перфорируемому» состоянию зала с постоянным давлением атмосферного воздуха. Значки на линиях 1 и 2 соответствуют 10%-му шагу добавления стехиометрической водородно-кислородной смеси. В начальный момент возникновения процесса диссоциации концентрация водородно-кислородной смеси невелика и смесь сильно разбавлена воздухом, т. е. ее состояние соответствует нижнему концентрационному пределу и требует чрезвычайно большой энергии инициирования детонации. Увеличение концентрации смеси $H_2 - O_2$ сдвигает ее состояние от нижнего предела, чему соответствует уменьшение E_3 . Конечный итог зависит от проницаемости реакторного зала. Если зал герметичен, то результирующее давление будет возрастать, следствием чего будет дальнейшее снижение критической энергии инициирования (линия 1). Если же зал «перфорирован», то дальнейшее поступление смеси $H_2 - O_2$ будет способствовать увеличению ее концентрации и снижению роли воздуха; в пределе E_3 должна стремиться к величине критической энергии стехиометрической водородно-кислородной смеси с давлением, равным атмосферному (линия 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены новые данные о параметрах детонации смесей водород — кислород и водород — воздух с добавками инертных газов и

водяного пара. Смеси с паром рассмотрены как гомогенные системы, так и как гетерогенные. Установлены основные закономерности поведения горючих смесей при изменении концентрации добавок, при изменении начального давления и температуры. Выявлено количественно влияние фазового перехода жидкость — пар на параметры детонации. Сделана оценка взрывоопасности водорода в условиях, моделирующих аварийную ситуацию на АЭС, связанную с диссоциацией воды на водород и кислород.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Институту гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН (номер госрегистрации 121121600293-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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/FGV2023.9316. — EDN: JVEZEN.
2. Vasil'ev A. Dynamic parameters of detonation // Shock Waves Science and Technology Reference Library / F. Zhang (Ed.). V. 6: Detonation Dynamics. — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. — P. 213–279.
3. Lui Y. K., Lee J. H., Knystautas R. Effect of geometry on the transmission of detonation through an orifice // Combust. Flame. — 1984. — V. 56, N 2. — P. 215–225. — DOI: 10.1016/0010-2180(84)90038-5.
4. Lee J. H., Knystautas R., Guirao C. The link between cell size, critical tube diameter, initiation energy and detonability limits // Fuel-Air Explosions. — Univ. of Waterloo Press, 1982. — P. 157–187.
5. Bull D. C., Elsworth J. E., Shuff P. J., Metcalfe E. Detonation cell structures in fuel-air mixtures // Combust. Flame. — 1982. — V. 45. — P. 7–22. — DOI: 10.1016/0010-2180(82)90028-1.
6. Васильев А. А., Топчиян М. Е., Ульяницкий В. Ю. Влияние начальной температуры на параметры газовой детонации // Физика горения и взрыва. — 1979. — Т. 15, № 6. — С. 149–152.

7. Westbrook C. K., Urtiew P. A. Chemical kinetic prediction of critical parameters in gaseous detonations // Symp. (Int.) Combust. — 1982. — V. 19, N 1. — P. 615–623. — DOI: 10.1016/S0082-0784(82)80236-1.
8. Shepherd J. E. Chemical kinetics of hydrogen-air-diluent detonations // Dynamics of Explosion / J. Bowen, J. Leyer (Eds). — 1986. — P. 263–293. — DOI: 10.2514/5.9781600865800.0263.0293.
9. Tieszen S. R., Sherman M. P., Benedick W. B., Shepherd J. E., Knystautas R., Lee J. H. S. Detonation cell size measurements in hydrogen–air–steam mixtures // Dynamics of Explosion / J. Bowen, J. Leyer (Eds). — 1986. — P. 205–219. — DOI: 10.2514/5.9781600865800.0205.0219.
10. Kumar R. K. Detonation cell widths in hydrogen–oxygen–diluent mixtures // Combust. Flame. — 1990. — V. 80, N 2. — P. 157–169. — DOI: 10.1016/0010-2180(90)90124-A.
11. Stamps D. W., Tieszen S. R. The influence of initial pressure and temperature on hydrogen–air–diluent detonations // Combust. Flame. — 1991. — V. 83, N 3-4. — P. 353–364. — DOI: 10.1016/0010-2180(91)90082-M.
12. Tieszen S. R., Stamps D. W., Westbrook C. K., Pitz W. J. Gaseous hydrocarbon–air detonations // Combust. Flame. — 1991. — V. 84, N 3-4. — P. 376–390. — DOI: 10.1016/0010-2180(91)90013-2.
13. Ciccarelli G., Ginsberg T., Boccio J., Economos C., Sato K., Kinoshita M. Detonation cell size measurements and predictions in hydrogen–air–steam mixtures at elevated temperatures // Combust. Flame. — 1994. — V. 99, N 2. — P. 212–220. — DOI: 10.1016/0010-2180(94)90124-4.

Поступила в редакцию 03.03.2023.

После доработки 03.04.2023.

Принята к публикации 05.04.2023.