

УДК 534.222.2+536.46+661.215.1

ПАРАМЕТРЫ ДЕТОНАЦИИ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ С ЧАСТИЧНО ДИССОЦИИРОВАННЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

А. А. Васильев^{1,2}, В. А. Васильев¹¹ Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, gasdet@hydro.nsc.ru² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Представлены расчетные данные о химически равновесных параметрах детонации стехиометрической водородно-воздушной смеси и этой же смеси с частично диссоциированными компонентами. Установлено сильное влияние диссоциированных компонентов (атомы водорода, кислорода, азота) на параметры системы, особенно на снижение критической энергии инициирования детонации. При увеличении доли атомарного азота в водородно-воздушной системе ее взрывоопасность повышается, энергия инициирования становится даже меньше критической энергии инициирования детонации водородно-кислородной смеси. Проанализированы параметры системы при использовании подогретого воздуха.

Ключевые слова: водородная энергетика, топливно-кислородные смеси, топливно-воздушные смеси, диссоциированные компоненты, задержка воспламенения, кинетические данные для детонации, взрывобезопасность, горячий воздух.

DOI 10.15372/FGV2023.9342
EDN FAXMKS

ВВЕДЕНИЕ

Химические реакции между топливом и окислителем сопровождаются перестройкой структуры участвующих компонентов и образованием продуктов реакции. Как правило, химические реакции при горении и детонации протекают по цепному механизму, где особую роль в поддержании процесса играют реакции размножения активных частиц. На рис. 1 представлены данные о равновесном составе продуктов детонации водородно-воздушных смесей в зависимости от молярной концентрации водорода $c(H_2)$. Вертикальными штриховыми линиями отмечены экспериментально установленные концентрационные пределы горения (внешние линии) и детонации (внутренние линии), что служит своеобразным обоснованием существующему мнению о том, что пределы горения шире пределов детонации. Линия, обозначенная «st», соответствует стехиометрии $2H_2 + O_2 + 3.76N_2$, молярная концентрация $c_{st}(H_2) = 2/6.76 = 0.296$.

Видно, что вблизи стехиометрии в продуктах детонации кроме водяного пара присутствуют в количестве $> 0.1\%$ такие активные частицы, как атомарные кислород и водород, радикалы OH и NO. Поскольку температура продуктов реакции существенно превышает

температуру исходной смеси, то и все характерные термодинамические и диффузионные скорости горячих продуктов существенно возрастают. Именно диффузия активных частиц из зоны реакции в исходную смесь наравне с теплопроводностью считается основным физическим механизмом, обеспечивающим возник-

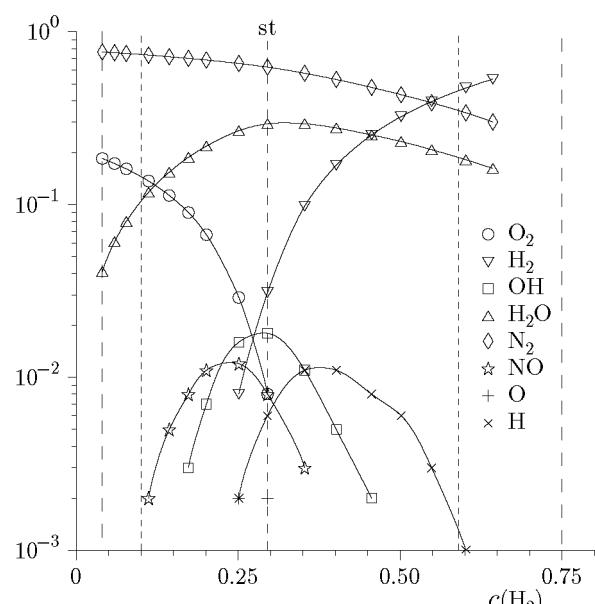


Рис. 1. Основные продукты детонации водородно-воздушных смесей

новение и развитие химической реакции и распространение низкоскоростного пламени. Действие таких активных частиц сходно с влиянием промотирующих добавок, способных ускорять химическую реакцию с индивидуальной высотой потенциального барьера, меньшей эффективной энергии активации системы. Результатом воздействия активных частиц является изменение хода химических реакций (через менее энергетически затратные стадии) и уменьшение индукционного периода, определяемого как время от начального момента воздействия на систему до момента достижения некоторой концентрации, принятой в качестве реперной точки, например 5 или 10 %.

Следует обратить особое внимание на то, что активные частицы (например, атомы H, O, N) при диффузии из зоны реакции в исходную смесь ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$) меняют ее исходный состав, т. е. в системе одновременно присутствуют недиссоциированные (молекулярные) и диссоциированные (атомарные) компоненты. Наличие активных диссоциированных компонентов в первую очередь оказывает воздействие на кинетику начальной стадии воспламенения смеси (развитие цепей) за счет изменения скорости химической реакции и критической энергии воспламенения.

Критерием детонационной опасности горючей смеси служит критическая энергия инициирования E^* : чем меньше E^* , тем более опасна смесь. Энергия E^* может быть выражена через период индукции τ идеализированной детонационной волны (ДВ) с гладким фронтом или через характерный размер структуры многофронтовой детонации — размер ячейки a . Поскольку a , в свою очередь, также может быть выражена через τ , то корректное определение τ чрезвычайно важно для прогнозных оценок поведения горючих систем в различных условиях. В настоящее время с целью оптимизации горения и увеличения его эффективности начинают интенсивно внедряться системы из нескольких индивидуальных топливных и окислительных компонентов. К таким многокомпонентным системам относятся и смеси с диссоциированными и ионизированными компонентами, а также с компонентами с возбужденными внутренними степенями свободы.

К сожалению, вопросы инициирования сложных систем из ионизированных, диссоциированных и недиссоциированных компонентов исследованы достаточно скучно. Цель дан-

ной работы — восполнить существующий дефицит данных об условиях инициирования и параметрах ДВ на примере широко используемой при исследованиях стехиометрической водородно-воздушной смеси. Тем более эти вопросы весьма актуальны для проблем безопасности АЭС, где процессы диссоциации всегда реализуются при аварийных ситуациях. Следует особо подчеркнуть, что параметры смесей с добавками компонентов с внутренне возбужденными состояниями подробно исследовались под руководством А. М. Старика (ЦИАМ), была показана их заметная роль в возникновении и протекании химических реакций (см., например, [1, 2]).

Базовой для анализа выбрана смесь $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$ с недиссоциированными основными компонентами. В этой смеси возможны следующие реакции диссоциации: $\text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}$ с энергией разрыва тройной связи 940 кДж/моль, $\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}$ с энергией разрыва двойной связи 493 кДж/моль, $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$ с энергией разрыва связи 429 кДж/моль (см., например, [3]). Расчеты выполнены с помощью компьютерной программы БЕЗОПАСНОСТЬ, разработанной в ИГИЛ СО РАН для оценок детонационной опасности горючих систем. Проанализированы случаи, когда один из компонентов (топливо или окислитель) оказывается частично диссоциированным. В результате система из двухатомных компонентов превращается в более сложную смесь из двух- и одноатомных частиц (с сохранением индивидуального количества атомов). Начальными параметрами выбраны $p_0 = 10^5$ Па, $T_0 = 298$ К. Продукты реакции считаются химически равновесными.

Такие важнейшие характеристики ДВ, как размер ячейки a и критическая энергия инициирования E^* , определяются через задержку воспламенения — период между началом ударно-волнового воздействия на смесь и моментом появления вспышки. Вопрос о задержке воспламенения систем, содержащих несколько топливных или окислительных компонентов, является одним из важнейших в химической кинетике. Частично эта проблема обсуждалась в работах [4, 5].

В работе [6] было обнаружено и проанализировано аномальное поведение размера детонационной ячейки при постепенном разбавлении топливно-кислородных смесей азотом и переходом от топливно-кислородных сме-

сей (ТКС) к топливно-воздушным (ТВС). Эффект заключался в том, что по мере увеличения концентрации азота возрастает разница между экспериментальными значениями a и расчетными, полученными по формуле для задержки воспламенения τ в виде простейшего уравнения Аррениуса для «обобщенной» реакции индукционного периода (модель осредненной кинетики):

$$\tau = \frac{A \exp(E/RT)}{[f]^{k_1} [o]^{k_2} [in]^{k_3}}$$

(или его логарифмического аналога: $\lg \{[f]^{k_1} [o]^{k_2} [in]^{k_3} \tau\} = A + B/T$). Здесь E — энергия активации «лимитирующей» реакции индукционного периода, R — универсальная газовая постоянная, T — температура смеси в зоне индукции, в квадратных скобках — концентрация компонента смеси (f — топливо, o — окислитель, in — инертная добавка), A, B, k_i — численные коэффициенты.

Для объяснения такого различия между расчетными и экспериментальными значениями в [6] привлечены следующие факты: хотя по классическим представлениям молекулы азота считаются инертными вплоть до очень высоких температур (при $T = 3\,000$ К и нормальном давлении диссоциирована лишь 0.1 % молекул), известно также и то, что под действием высокочастотного электрического поля азот способен превратиться в активный (возбужденный) даже при комнатной температуре, энергично взаимодействуя, например, с атомарным кислородом и водородом [3]. Пассивность азота невозможно объяснить другой известный факт: уже при температуре 1\,500 К в ацетиленовоздушном пламени фиксируется радикал HCN. При детонационных температурах происходит эффективная накачка колебательных степеней свободы молекулярного азота.

Отметим, что согласно существующим представлениям практически для всех топлив роль азота сводится лишь как к инертной добавке и учитывается в формуле Аррениуса не напрямую, а косвенно — через изменение концентраций O₂ и H₂ в смеси. Согласно же предположению о «низкотемпературном» возбуждении азота необходим прямой учет N₂ при разбавлении смеси.

Возвращаясь к τ , следует особо подчеркнуть, что коэффициенты в формуле Аррениуса определяются из ударно-волновых экспериментов по воспламенению смесей за удар-

ной волной после истечения периода индукции, причем предполагается, что параметры смеси за ударной волной в зоне индукции не меняются во времени. Предположение о неизменности параметров в зоне индукции позволяет считать постоянными концентрации всех компонентов (в знаменателе). Реально же воспламенению смеси предшествует множество стадий, когда в результате соударений частиц начинается диссоциация молекул и перегруппировка атомов (как в исходных веществах, так и в промежуточных), завершающаяся образованием конечных продуктов реакции. В процессах соударений и перегруппировки атомов количество частиц возрастает, следовательно, молярные концентрации веществ в знаменателе формулы Аррениуса должны уменьшаться. Результатом этого будет увеличение задержки воспламенения и возрастание всех пропорциональных τ масштабов, в первую очередь — размера детонационной ячейки a и критической энергии инициирования детонации E_i^* (различных для плоского ($i = 1$), цилиндрического ($i = 2$) и сферического ($i = 3$) случаев). Учитывая стохастический характер соударения частиц, сделать точную оценку изменения концентраций в зоне индукции затруднительно, но можно оценить это изменение коэффициентом, равным отношению участвующих в химической реакции молей (без N₂) по отношению к общему количеству молей в смеси. Такой подход был предложен в [6] и продемонстрировал существенное сближение расчетных и экспериментальных величин для большинства смесей и анализируемых параметров.

Следует обратить внимание еще на одно формальное противоречие в формуле Аррениуса для многотопливных систем — стремление τ к бесконечности при уменьшении концентрации любого компонента до нуля. Для устранения этой математической особенности при экстраполяции к ТКС (нулевое количество N₂ в знаменателе формулы Аррениуса) коэффициент B перед O₂ определялся не через молярную долю N₂, а через долю ТКС в смеси, разбавленной азотом. Например, для смеси 2H₂ + O₂ + nN₂ в формуле для τ из [7] добавляется $B(n) = 3/(3+n)$; при переходе от стехиометрической смеси водорода с воздухом к стехиометрической смеси водорода с кислородом коэффициент B стремится от значения 3/6.76 к правильному асимптотическому пределу — 3/3 = 1.0.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Система $2\text{H}_2 + (1 - \beta)\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2 + 2\beta\text{O}$

В табл. 1 представлены расчетные данные при варьировании доли $0 \leq \beta \leq 1$ атомарного (диссоциированного) кислорода $\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}$. Здесь и далее в таблицах приведены следующие параметры: молярная концентрация атомарного кислорода $c[\text{O}]$, молекулярная масса исходной смеси μ_0 , показатель адиабаты γ_0 и скорость звука c_0 исходной смеси, скорость де-

тонационной волны D_0 , давление в продуктах детонации p/p_0 , число Маха ДВ M_0 , молекулярная масса μ и температура продуктов детонации T , удельное энерговыделение смеси Q_g , размер детонационной ячейки a , критическая энергия инициирования плоской E_1 , цилиндрической E_2 и сферической E_3 детонации.

Увеличение доли атомарного кислорода приводит к уменьшению молекулярной массы исходной смеси и продуктов детонации, а также к сокращению задержки воспламенения (ре-

Параметры ДВ при частичной диссоциации молекулярного кислорода

$c(\text{O})$	μ_0 , г/моль	γ_0	c_0 , м/с	D_0 , м/с	p/p_0	M_0	μ , г/моль	ρu^2 , атм	T , К	Q_g , кал/г	a , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0.00	20.91	1.409	409	1 969	15.6	4.82	23.92	11.9	2 945	673	11.0	8.44	37.3	3 359
0.03	20.61	1.413	412	2 021	16.2	4.90	23.70	12.5	3 068	709	8.3	6.30	20.9	1 350
0.06	20.31	1.417	416	2 069	16.7	4.97	23.46	13.0	3 177	741	6.5	4.90	12.7	621
0.08	20.02	1.421	419	2 113	17.2	5.04	23.22	13.5	3 275	769	5.2	3.92	8.2	315
0.11	19.74	1.425	423	2 155	17.7	5.09	22.96	13.9	3 365	794	4.3	3.21	5.6	173
0.14	19.47	1.429	427	2 195	18.1	5.15	22.70	14.2	3 448	817	3.7	2.68	3.9	101
0.16	19.21	1.433	430	2 234	18.5	5.19	22.43	14.6	3 525	839	3.1	2.27	2.8	61.3
0.19	18.95	1.437	434	2 272	18.8	5.24	22.17	14.9	3 598	859	2.7	1.94	2.1	38.8
0.21	18.70	1.441	437	2 308	19.2	5.28	21.90	15.2	3 667	877	2.4	1.68	1.59	25.3
0.24	18.46	1.445	441	2 345	19.5	5.32	21.63	15.4	3 733	894	2.1	1.47	1.22	16.9
0.26	18.22	1.449	444	2 380	19.8	5.36	21.36	15.7	3 796	911	1.9	1.29	0.95	11.6

Таблица 1

Параметры ДВ при частичной диссоциации молекулярного водорода

$c(\text{H})$	μ_0 , г/моль	γ_0	c_0 , м/с	D_0 , м/с	p/p_0	M_0	μ , г/моль	ρu^2 , атм	T , К	Q_g , кал/г	a , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0.4566	16.1	1.5	480	2 633	21.3	5.48	19.5	16.8	4 210	1 013	2.74	1.73	1.88	33.1
0.4206	16.5	1.49	473	2 574	20.9	5.44	19.9	16.5	4 117	991	2.97	1.89	2.24	43.2
0.3828	16.9	1.48	466	2 515	20.4	5.39	20.3	16.1	4 023	968	3.24	2.09	2.7	57.2
0.3431	17.3	1.48	459	2 456	20.0	5.34	20.8	15.8	3 925	944	3.54	2.32	3.29	77
0.3015	17.8	1.47	452	2 395	19.5	5.3	21.2	15.4	3 822	918	3.90	2.6	4.07	106
0.2577	18.2	1.46	445	2 334	19.1	5.24	21.7	15.1	3 713	890	4.33	2.95	5.14	151
0.2116	18.7	1.45	438	2 270	18.5	5.18	22.2	14.6	3 595	858	4.86	3.4	6.67	225
0.1630	19.2	1.44	431	2 204	18.0	5.12	22.6	14.1	3 466	823	5.57	4.0	8.99	356
0.1117	19.7	1.43	423	2 133	17.3	5.04	23.1	13.5	3 320	782	6.57	4.85	12.9	620
0.0575	20.3	1.42	416	2 056	16.5	4.94	23.5	12.8	3 150	733	8.15	6.16	20.2	1 263
0	20.9	1.41	409	1 969	15.6	4.82	23.9	11.9	2 945	673	11	8.44	37.3	3 359

Таблица 2

зультатом чего является заметное снижение размера детонационной ячейки и критических энергий инициирования). При этом возрастают скорость детонации, давление и температура продуктов, динамический напор ρu^2 , а также удельное энерговыделение.

Система $(2 - \beta)\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2 + 2\beta\text{H}$

В табл. 2 представлены расчетные данные при варьировании доли $0 \leq \beta \leq 2$ диссоциированного водорода $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$. Качествен-

ное поведение параметров ДВ подобны данным из табл. 1. Атомарный водород, как и атомарный кислород, является активными частицами, способствующими ускорению скорости химической реакции и сокращению задержки воспламенения.

Ниже на рисунках приведены некоторые газодинамические параметры топливно-воздушных систем с частично диссоциированными молекулами водорода и кислорода в зависимости от молярной концентрации атомарных компонентов. Скорость детонации D_0 , дав-

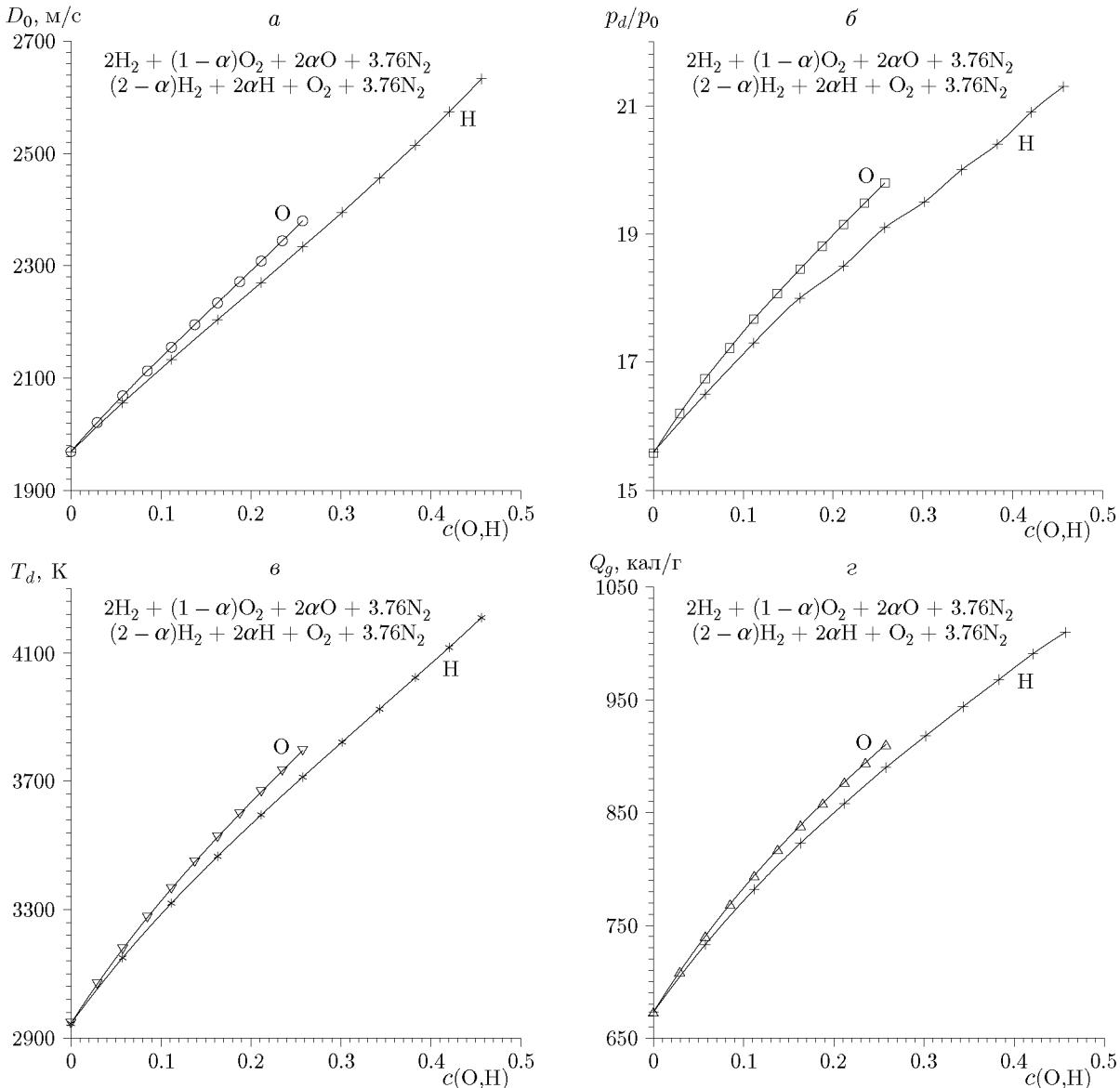


Рис. 2. Возрастающие параметры ДВ в зависимости от молярной концентрации атомарных диссоциированных компонентов:

а — скорость детонационной волны, б — давление детонации, в — температура продуктов детонации, г — удельное энерговыделение смеси

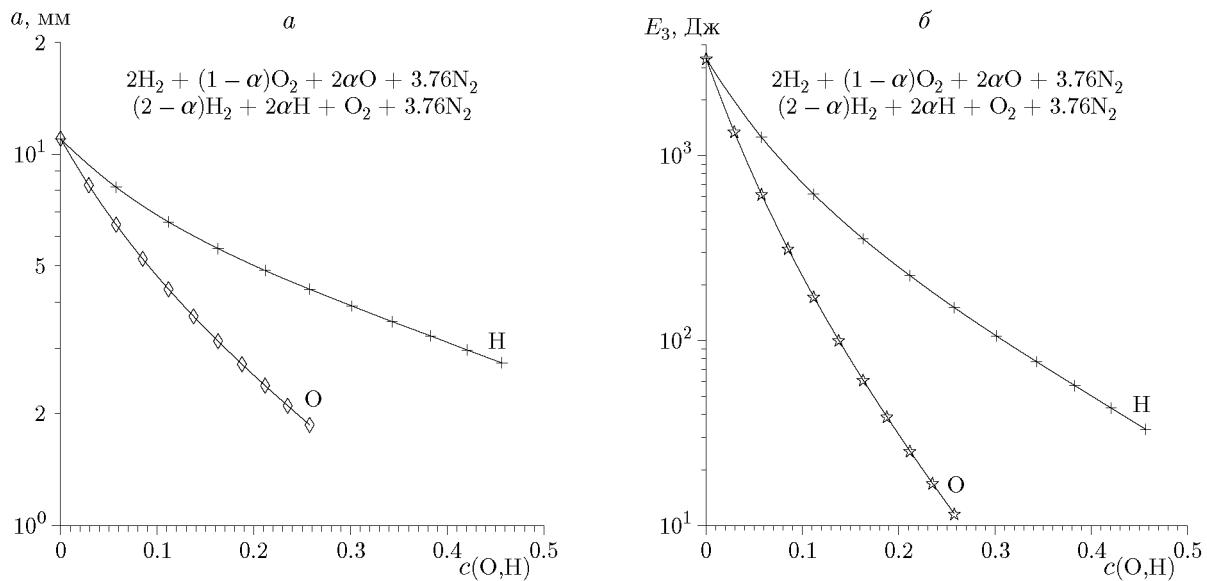


Рис. 3. Параметры ДВ в зависимости от молярной концентрации атомарных диссоциированных компонентов, свидетельствующие об увеличении взрывоопасности:

а — размер детонационной ячейки, *б* — критическая энергия инициирования сферической детонации

Таблица 3

Параметры ДВ при частичной диссоциации молекулярного азота

$c(N)$	μ_0 , г/моль	γ_0	c_0 , м/с	D_0 , м/с	p/p_0	M_0	μ , г/моль	ρu^2 , атм	T , К	Q_g , кал/г	a , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
0	20.91	1.409	409	1 969	15.6	4.82	23.9	11.9	2 945	673	11.0	8.44	37.34	3 359
0.07	20.14	1.420	418	2 196	18.7	5.25	22.7	14.8	3 448	819	5.6	4.19	9.60	378
0.20	18.80	1.442	436	2 544	23.2	5.83	20.2	18.5	4 074	985	3.0	2.08	2.56	47.3
0.31	17.63	1.463	454	2 875	27.3	6.34	18.0	21.7	4 602	1 111	1.9	1.33	1.05	11.5
0.41	16.59	1.483	471	3 230	31.9	6.86	16.3	24.9	5 201	1 248	1.3	0.96	0.52	3.6
0.50	15.67	1.503	488	3 627	37.6	7.44	15.1	29.2	6 027	1 442	0.97	0.75	0.30	1.4
0.58	14.85	1.522	504	3 981	43.5	7.90	14.3	35.0	6 891	1 653	0.80	0.70	0.23	0.80
0.65	14.11	1.540	520	4 248	47.6	8.17	13.7	39.2	7 524	1 841	0.75	0.69	0.21	0.66
0.71	13.44	1.557	536	4 468	50.4	8.34	13.2	42.1	8 010	2 029	0.75	0.70	0.22	0.64

ление $P_d = p_d/p_0$ и температура T_d продуктов детонации, а также удельное энерговыделение Q_g возрастают по сравнению с параметрами классической стехиометрической смеси водорода с воздухом.

Параметры на рис. 2 при одинаковой молярной концентрации активных частиц демонстрируют большее влияние атомов кислорода по сравнению с атомами водорода.

На рис. 3 представлено изменение размера детонационной ячейки a и критической энергии инициирования сферической детонации E_3

в зависимости от молярной концентрации диссоциированного компонента. Четко видно общее уменьшение величин и их стремление к значениям для стехиометрической ТКС $2H_2 + O_2$, где $a \approx 1.7$ мм и $E_3 \approx 4$ Дж. Кроме того, более заметным становится влияние атомарного кислорода по сравнению с водородом на эти важнейшие для взрывобезопасности параметры. Подчеркнем, что совокупность табличных и графических данных свидетельствует о том, что отрицательное воздействие молекулярного азота, проявляющееся в снижении

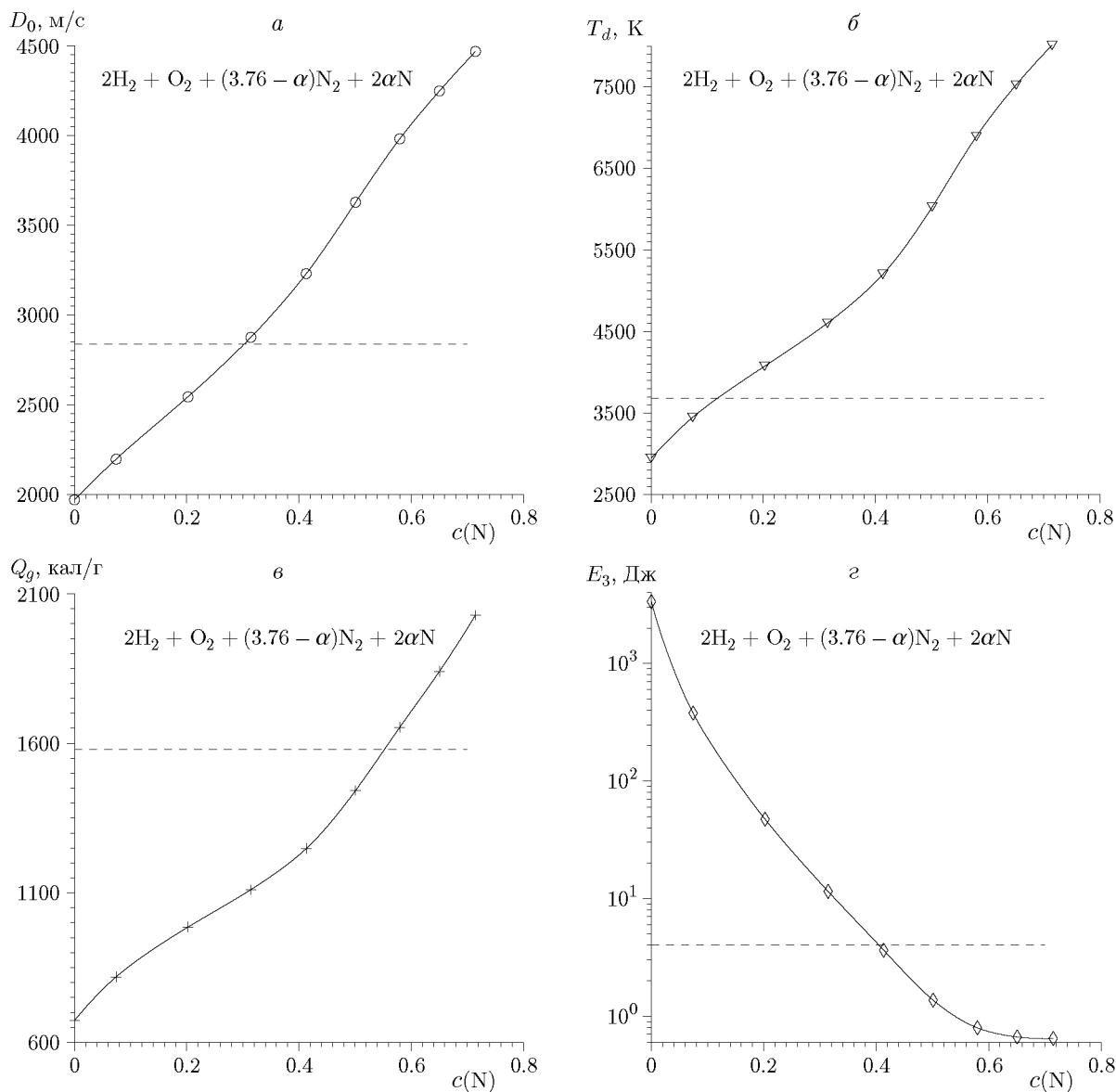


Рис. 4. Скорость детонации (*а*), температура продуктов детонации (*б*), удельное энерговыделение (*в*) и критическая энергия инициирования сферической детонации (*г*) в зависимости от молярной концентрации атомарного азота:

штриховые горизонтальные линии — эти же параметры для классической смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$

параметров ТВС по мере увеличения концентрации N_2 в смеси эффективно компенсируется добавками атомарного кислорода к ТВС $2\text{H}_2 + (1 - \beta)\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2 + 2\beta\text{O}$.

Система $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + (3.76 - \beta)\text{N}_2 + 2\beta\text{O}$

В табл. 3 представлены расчетные параметры для системы, в которой часть двухатомного азота в стехиометрической водородно-воздушной смеси заменена атомарным азотом

(с сохранением общего числа атомов азота), $0 \leq \beta \leq 3.76$. Обозначения и качественное поведение параметров ДВ подобны данным из табл. 1, 2, однако количественно данные о влиянии атомарного азота существенно различаются, что в свете вышесказанного представляется особым интересом.

На рис. 4 приведены скорость детонации D_0 , температура продуктов детонации T_d , удельное энерговыделение Q_g и критическая энергия инициирования сферической

Таблица 4

Параметры ДВ для случая, когда смесь формируется из «холодного» водорода и подогретого воздуха

T_{air} , K	μ_0 , г/моль	γ_0	c_0 , м/с	D_0 , м/с	p/p_0	M_0	μ , г/моль	ρu^2 , атм	T , K	Q_g , кал/г	a , мм	E_1 , Дж/см ²	E_2 , Дж/см	E_3 , Дж
298	20.91	1.409	409	1 969	15.6	4.82	23.9	11.9	2 945	673	11.0	8.4	37.3	3 359
500	20.91	1.409	409	1 969	15.6	4.82	23.9	11.9	2 945	673	11.0	8.4	37.3	3 354
1 000	20.91	1.409	409	1 969	15.6	4.82	23.9	11.9	2 945	673	11.0	8.4	37.3	3 355
1 500	20.93	1.409	408	1 969	15.6	4.82	23.9	11.9	2 945	673	11.1	8.5	37.6	3 397
2 000	21.02	1.409	408	1 965	15.6	4.82	24.0	11.9	2 944	669	11.3	8.6	39.2	3 609
2 500	21.26	1.41	405	1 958	15.7	4.83	24.3	11.9	2 951	663	11.4	8.7	40.2	3 743
3 000	21.8	1.415	401	1 950	15.9	4.86	24.8	12.1	2 992	648	10.1	7.7	31.3	2 562
3 500	22.8	1.43	394	1 953	16.6	4.95	26.0	12.7	3 131	626	6.3	4.7	11.9	589
4 000	23.72	1.453	390	1 988	17.8	5.10	27.2	13.7	3 380	617	3.3	2.5	3.3	83

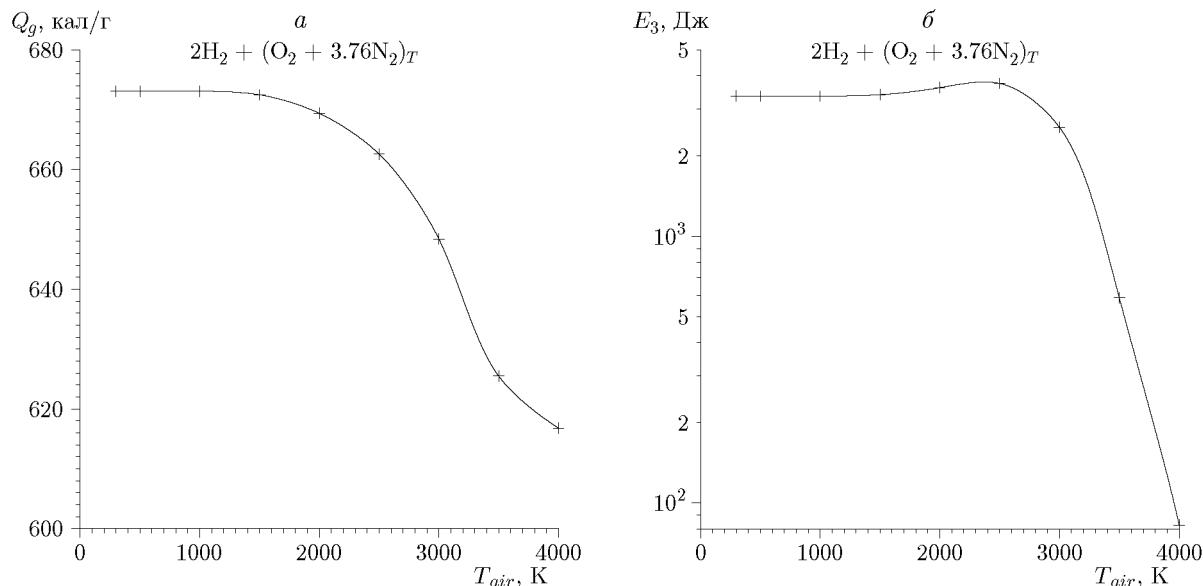


Рис. 5. Поведение удельного энерговыделения (а) и критической энергии инициирования сферической детонации (б) в зависимости от температуры подогретого воздуха

детонации E_3 в зависимости от молярной концентрации атомарного азота $c(\text{N})$. На этих графиках штриховыми горизонтальными линиями отмечены эти же параметры для классической водородно-воздушной смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$. Видно, что ТВС с атомарным азотом могут обеспечить значительно более высокие параметры ДВ и продуктов детонации и при этом гораздо легче инициируются. Заметное снижение E_3 свидетельствует о большей взрывоопасности систем с атомарным азо-

том дополнительно к экологическому аспекту, связанному с образованием токсичных оксидов азота.

Следует обратить внимание на то, что в точках пересечения сплошных и штриховых линий концентрации $c(\text{N})$ неодинаковы для различных параметров, что свидетельствует о сложном механизме реакций с участием диссоциированных компонентов.

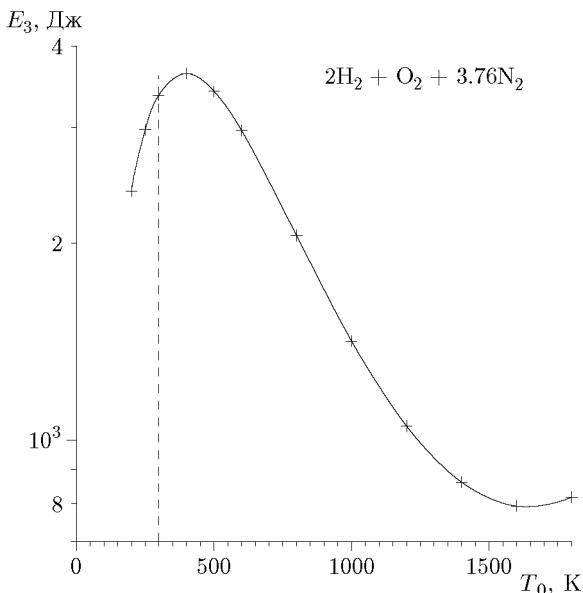


Рис. 6. Зависимость критической энергии инициирования сферической детонации от начальной температуры смеси

Система водород — горячий воздух

Для облегчения условий инициирования смеси часто используется адиабатическое сжатие смеси с одновременным увеличением давления и температуры (пример — дизельные двигатели внутреннего сгорания) либо подогрев индивидуальных компонентов смеси (топлива или окислителя). Кислород воздуха является наиболее используемым окислителем, поэтому так важны данные о влиянии температуры воздуха на основные параметры продуктов сгорания. При $p_0 = 1.0$ атм и $298 < T_0 < 4\,000$ К предварительно был рассчитан молярный состав воздуха с учетом химического равновесия. По мере увеличения T_0 начиная от комнатной температуры основные компоненты O_2 и N_2 меняются очень слабо (например, при $T_0 = 500$ К молярные доли с точностью до 4-го знака равны $c(\text{O}_2) = 0.2101$ и $c(\text{N}_2) = 0.7899$, а концентрации NO и NO_2 лежат в области 10^{-9}), и лишь при $T_0 = 1\,500$ К в продуктах реакции в четырехзначную область постепенно попадает оксид азота ($c(\text{O}_2) = 0.2094$, $c(\text{N}_2) = 0.7893$, $c(\text{NO}) = 0.0013$). При $T_0 = 2\,500$ К сюда добавляется атомарный кислород: $c(\text{O}_2) = 0.1948$, $c(\text{N}_2) = 0.776$, $c(\text{NO}) = 0.0228$, $c(\text{O}) = 0.0063$. При $T_0 = 3\,500$ К доли NO и O увеличиваются: $c(\text{O}_2) = 0.0936$, $c(\text{N}_2) = 0.748$, $c(\text{NO}) = 0.0517$, $c(\text{O}) = 0.1497$, а при $T_0 = 4\,000$ К $c(\text{O}_2) = 0.0311$, $c(\text{N}_2) = 0.6646$, $c(\text{NO}) = 0.0423$,

$c(\text{O}) = 0.2606$, $c(\text{N}) = 0.0014$. Отметим, что концентрации других продуктов (O_3 , N_3 , NO_2) не попадают в четырехзначную область, хотя и присутствуют. Расчет до столь высоких температур обусловлен тем, что в качестве нагревателей воздуха часто используются плазмотроны, которые, как видно из приведенных данных, могут существенно изменить состав традиционного «холодного» воздуха. Учет этих эффектов чрезвычайно важен при исследовании течений топливно-воздушных смесей с химическими реакциями.

Затем осуществлялся расчет параметров детонации смеси «холодного» (неподогретого) водорода и воздуха состава, соответствующего состоянию химического равновесия подогретого воздуха (попытка моделирования инжекции холодного водорода в поток нагретого воздуха). Полученные результаты представлены в табл. 4. Видно, что до температуры $T_0 \approx 2\,000$ К параметры продуктов практически не меняются, а заметные изменения начинаются примерно с температур $T_0 > 3\,000$ К. Подобное поведение наблюдается практически для всех параметров. Рис. 5 иллюстрирует такое изменение параметров на примере удельного энерговыделения Q_g и критической энергии E_3 .

Дополнительно к вышерассмотренному двухтемпературному составу из «холодного» H_2 и подогретого воздуха проанализирована система, в которой водород и воздух одновременно подвергаются нагреву ($200 \leq T_0 \leq 1\,800$). На рис. 6 показано изменение критической энергии инициирования сферической детонации E_3 в зависимости от температуры нагрева исходной смеси (при $p_0 = \text{const}$). При сравнении рис. 5, б и 6 четко видно качественное различие в поведении E_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены данные о параметрах детонации стехиометрической смеси водорода с воздухом для случаев, когда наряду с молекулами водорода, кислорода и азота в исходной системе находятся их атомы как продукты частичной диссоциации молекулярных компонентов (при разных степенях диссоциации).

Установлено, что диссоциация части молекул водорода, кислорода и азота исходной смеси приводит к уменьшению критической энергии инициирования детонации. Обнаружено, что атомарный азот способен перевести топливно-воздушную систему в разряд более

взрывоопасных даже по сравнению с топливно-кислородными смесями.

Проанализирован важный для практических исследований случай, когда «холодный» водород смешивается с нагретым воздухом. Установлено, что параметры детонации при этом незначительно меняются вплоть до температуры воздуха $T \approx 3000$ К и начинают заметно меняться при более высоких температурах. При смешении водорода и воздуха с одинаковой температурой характер поведения и значения параметров детонации отличаются от рассмотренного выше случая.

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. Стариk А. М., Савельев А. М., Титова Н. С. Кинетические процессы в плазме, образующейся при горении углеводородных топлив // Инж.-физ. журн. — 2011. — Т. 84, № 1. — С. 93–115. — EDN: NXXWWV.
2. Sharipov A., Starik A. Theoretical study of the reaction of carbon monoxide with oxygen molecules in the ground triplet and singlet delta states // J. Phys. Chem. A. — 2011. — V. 115, N 10. — P. 1795–1803. — DOI: 10.1021/jp110345s.
3. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И. Л. Куняцка. — М.: Сов. энцикл., 1988.
4. Vasil'ev A. A., Magzurmov A. E., Kirillov I. A., Rusanov V. D. Induction time in multi-fuels systems. Effect of small additives of ozone and hydrogen peroxide on hydrogen-air detonation // J. Phys. IV France. — 2002. — V. 12, N 7. — P. 353–361. — DOI: 10.1051/jp4:20020303.
5. Васильев А. А. Задержка воспламенения в многотопливных системах // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 3. — С. 42–46. — EDN: OCSBKJ.
6. Васильев А. А. О влиянии азота на параметры многофронтовой детонации // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 1. — С. 79–83. — EDN: YGZQYJ.
7. Strehlow R. A., Crooker A. J., Cusey R. E. Detonation initiation behind an accelerating shock wave // Combust. Flame. — 1967. — V. 11, N 4. — P. 339–351. — DOI: 10.1016/0010-2180(67)90023-5.

Поступила в редакцию 11.04.2023.

После доработки 16.05.2023.

Принята к публикации 24.05.2023.