

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 $c(\text{H}_2)$. 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 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3.76\text{N}_2$, молярная концентрация $c_{st}(\text{H}_2) = 2/6.76 = 0.296$.

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-

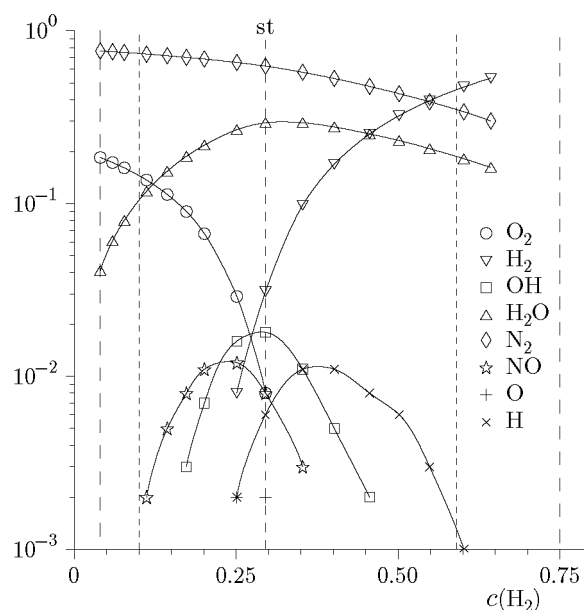


Рис. 1. Основные продукты детонации водородно-воздушных смесей

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 иницирования 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 многофронтной 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 иницирования сложных систем из ионизированных, диссоциированных и недиссоциированных компонентов исследованы достаточно скудно. Цель дан-

ной работы — восполнить существующий дефицит данных об условиях иницирования 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 иницирования 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 различие 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 $T = 3000$ 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 атомарными кислородом и водородом [3]. Пассивностью азота невозможно объяснить другой известный факт: уже при температуре 1500 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 O_2 и H_2 в смеси. Согласно же предположению о «низкотемпературном» возбуждении азота необходим прямой учет N_2 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 N_2) 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 N_2 в знаменателе формулы Аррениуса) коэффициент B перед O_2 определялся не через молярную долю N_2 , а через долю ТКС в смеси, разбавленной азотом. Например, для смеси $2H_2 + O_2 + nN_2$ 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-

Таблица 1

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	1969	15.6	4.82	23.92	11.9	2945	673	11.0	8.44	37.3	3359
0.03	20.61	1.413	412	2021	16.2	4.90	23.70	12.5	3068	709	8.3	6.30	20.9	1350
0.06	20.31	1.417	416	2069	16.7	4.97	23.46	13.0	3177	741	6.5	4.90	12.7	621
0.08	20.02	1.421	419	2113	17.2	5.04	23.22	13.5	3275	769	5.2	3.92	8.2	315
0.11	19.74	1.425	423	2155	17.7	5.09	22.96	13.9	3365	794	4.3	3.21	5.6	173
0.14	19.47	1.429	427	2195	18.1	5.15	22.70	14.2	3448	817	3.7	2.68	3.9	101
0.16	19.21	1.433	430	2234	18.5	5.19	22.43	14.6	3525	839	3.1	2.27	2.8	61.3
0.19	18.95	1.437	434	2272	18.8	5.24	22.17	14.9	3598	859	2.7	1.94	2.1	38.8
0.21	18.70	1.441	437	2308	19.2	5.28	21.90	15.2	3667	877	2.4	1.68	1.59	25.3
0.24	18.46	1.445	441	2345	19.5	5.32	21.63	15.4	3733	894	2.1	1.47	1.22	16.9
0.26	18.22	1.449	444	2380	19.8	5.36	21.36	15.7	3796	911	1.9	1.29	0.95	11.6

Таблица 2

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	2633	21.3	5.48	19.5	16.8	4210	1013	2.74	1.73	1.88	33.1
0.4206	16.5	1.49	473	2574	20.9	5.44	19.9	16.5	4117	991	2.97	1.89	2.24	43.2
0.3828	16.9	1.48	466	2515	20.4	5.39	20.3	16.1	4023	968	3.24	2.09	2.7	57.2
0.3431	17.3	1.48	459	2456	20.0	5.34	20.8	15.8	3925	944	3.54	2.32	3.29	77
0.3015	17.8	1.47	452	2395	19.5	5.3	21.2	15.4	3822	918	3.90	2.6	4.07	106
0.2577	18.2	1.46	445	2334	19.1	5.24	21.7	15.1	3713	890	4.33	2.95	5.14	151
0.2116	18.7	1.45	438	2270	18.5	5.18	22.2	14.6	3595	858	4.86	3.4	6.67	225
0.1630	19.2	1.44	431	2204	18.0	5.12	22.6	14.1	3466	823	5.57	4.0	8.99	356
0.1117	19.7	1.43	423	2133	17.3	5.04	23.1	13.5	3320	782	6.57	4.85	12.9	620
0.0575	20.3	1.42	416	2056	16.5	4.94	23.5	12.8	3150	733	8.15	6.16	20.2	1263
0	20.9	1.41	409	1969	15.6	4.82	23.9	11.9	2945	673	11	8.44	37.3	3359

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-

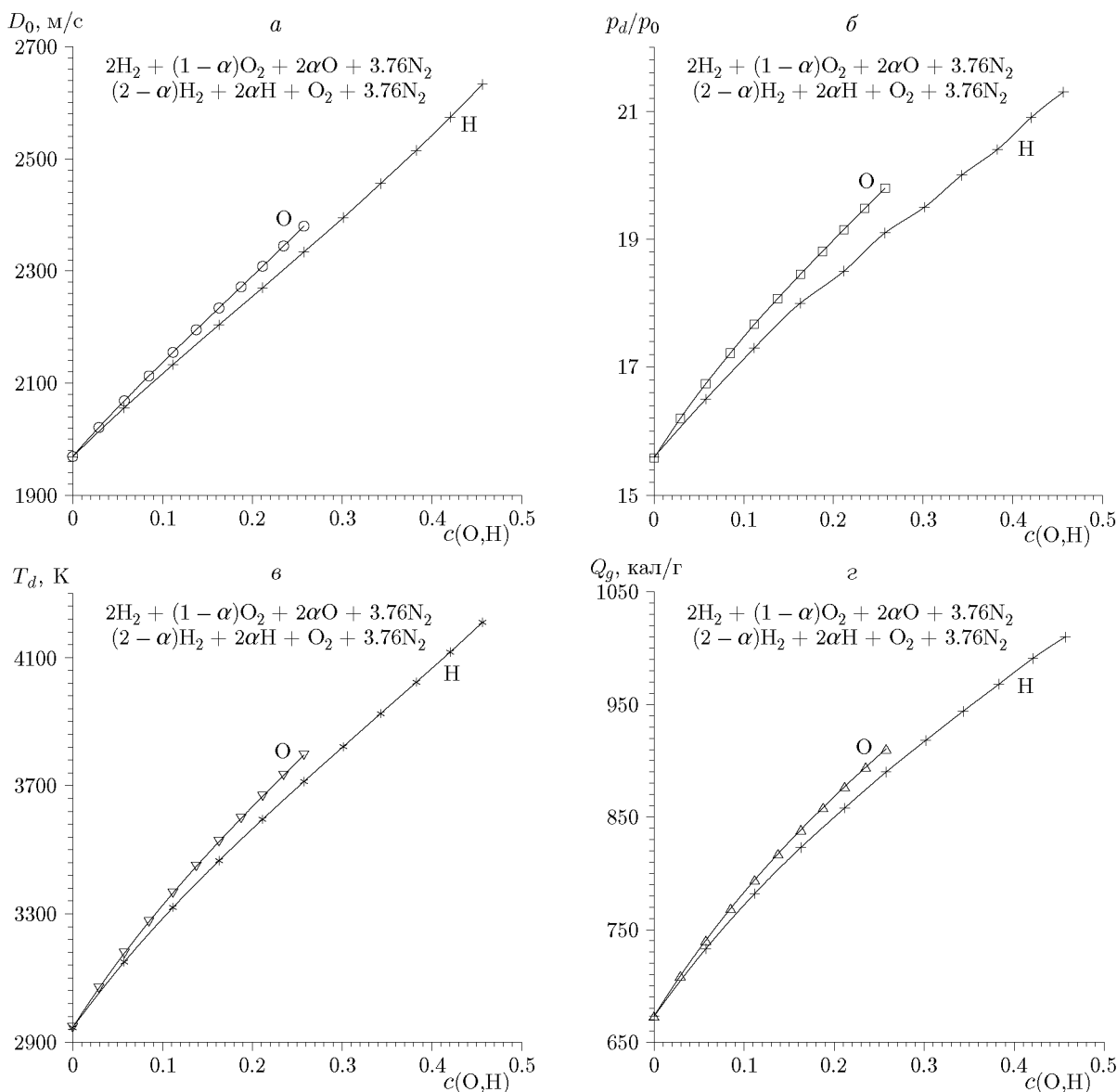


Рис. 2. Возрастающие параметры ДВ в зависимости от молярной концентрации атомарных диссоциированных компонентов:

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

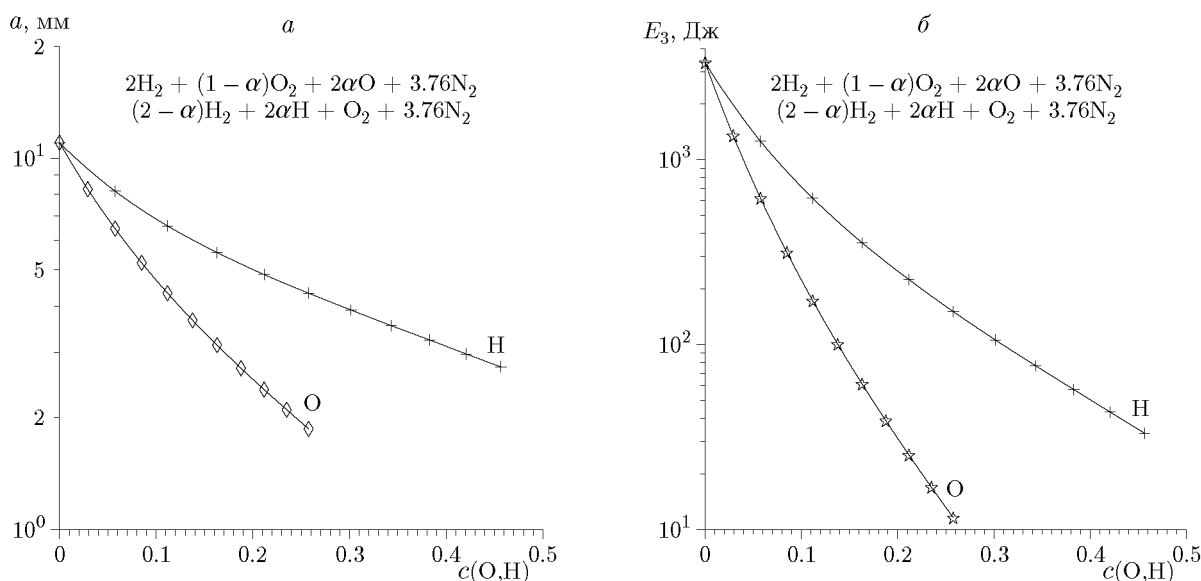


Рис. 3. Параметры ДВ в зависимости от молярной концентрации атомарных диссоциированных компонентов, свидетельствующие об увеличении взрывоопасности:

a — размер детонационной ячейки, b — критическая энергия инициирования сферической детонации

Таблица 3

Параметры ДВ при частичной диссоциации молекулярного азота

$c(\text{N})$	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	2945	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 энергосодержание 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 $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, 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

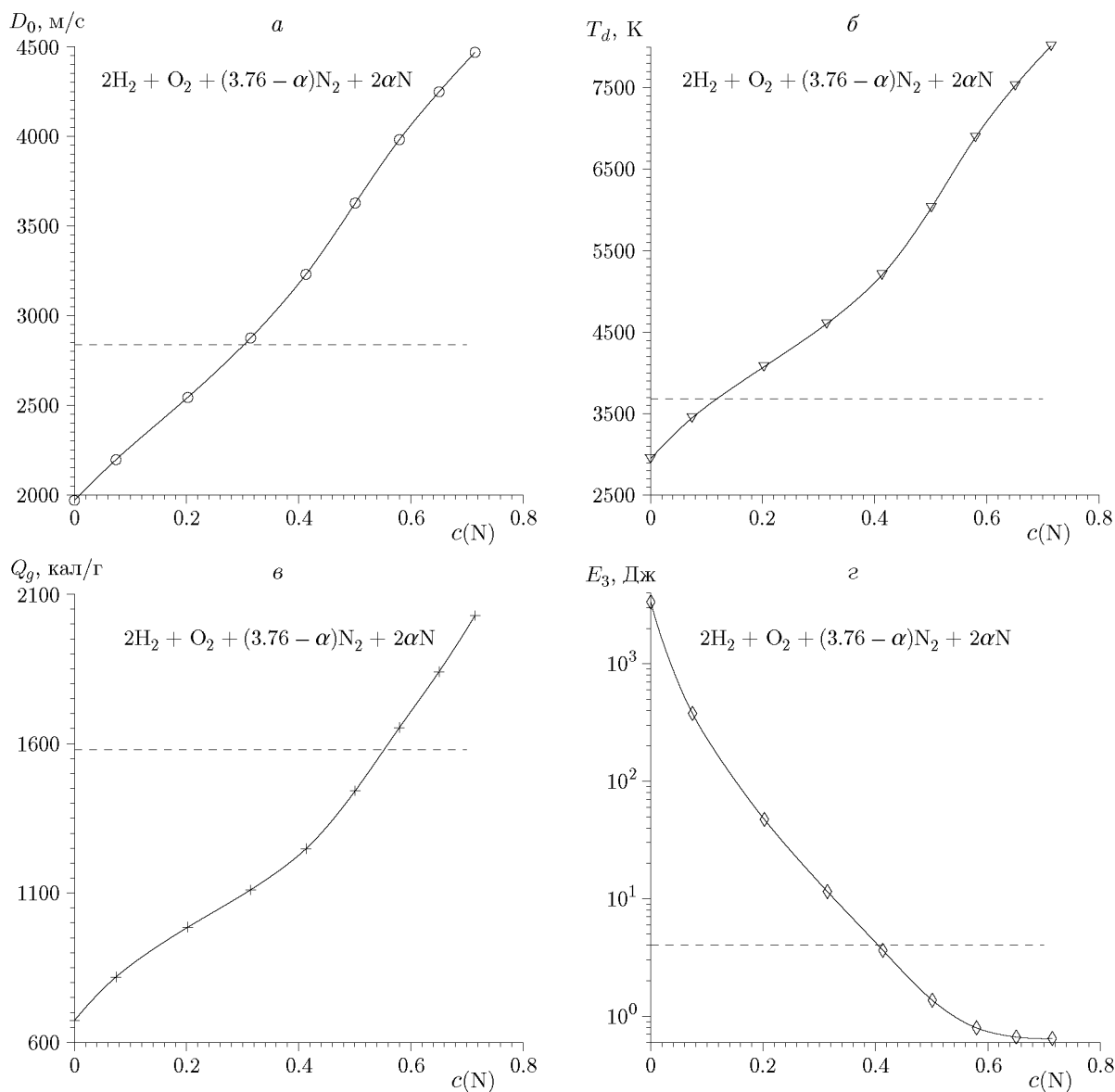


Рис. 4. Скорость детонации (а), температура продуктов детонации (б), удельное энергосодержание (в) и критическая энергия инициирования сферической детонации (г) в зависимости от молярной концентрации атомарного азота:

штриховые горизонтальные линии — эти же параметры для классической смеси $2H_2 + O_2 + 3.76N_2$

параметров ТВС по мере увеличения концентрации N_2 в смеси эффективно компенсируется добавками атомарного кислорода к ТВС $2H_2 + (1 - \beta)O_2 + 3.76N_2 + 2\beta O$.

Система $2H_2 + O_2 + (3.76 - \beta)N_2 + 2\beta N$

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 представляет особый интерес.

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

Таблица 4

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

T_{air} , К	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
298	20.91	1.409	409	1969	15.6	4.82	23.9	11.9	2945	673	11.0	8.4	37.3	3359
500	20.91	1.409	409	1969	15.6	4.82	23.9	11.9	2945	673	11.0	8.4	37.3	3354
1000	20.91	1.409	409	1969	15.6	4.82	23.9	11.9	2945	673	11.0	8.4	37.3	3355
1500	20.93	1.409	408	1969	15.6	4.82	23.9	11.9	2945	673	11.1	8.5	37.6	3397
2000	21.02	1.409	408	1965	15.6	4.82	24.0	11.9	2944	669	11.3	8.6	39.2	3609
2500	21.26	1.41	405	1958	15.7	4.83	24.3	11.9	2951	663	11.4	8.7	40.2	3743
3000	21.8	1.415	401	1950	15.9	4.86	24.8	12.1	2992	648	10.1	7.7	31.3	2562
3500	22.8	1.43	394	1953	16.6	4.95	26.0	12.7	3131	626	6.3	4.7	11.9	589
4000	23.72	1.453	390	1988	17.8	5.10	27.2	13.7	3380	617	3.3	2.5	3.3	83

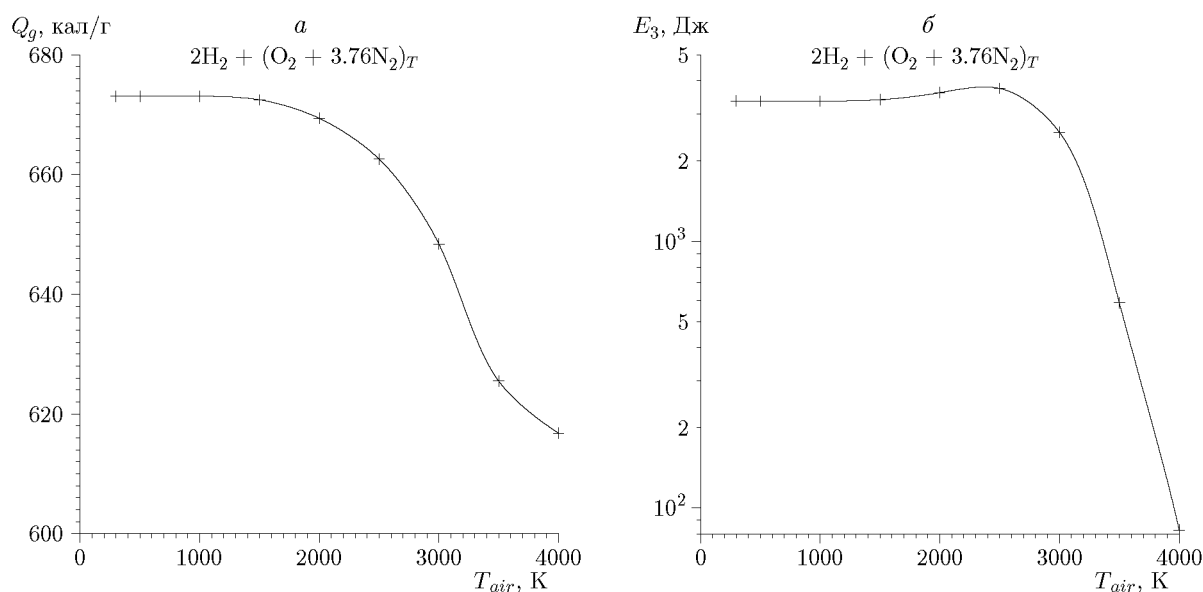


Рис. 5. Поведение удельного энергосодержания (а) и критической энергии инициирования сферической детонации (б) в зависимости от температуры подогретого воздуха

детонации E_3 в зависимости от молярной концентрации атомарного азота $c(N)$. На этих графиках штриховыми горизонтальными линиями отмечены эти же параметры для классической водородно-воздушной смеси $2H_2 + O_2 + 3.76N_2$. 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 $c(N)$ неодинаковы для различных параметров, что свидетельствует о сложном механизме реакций с участием диссоциированных компонентов.

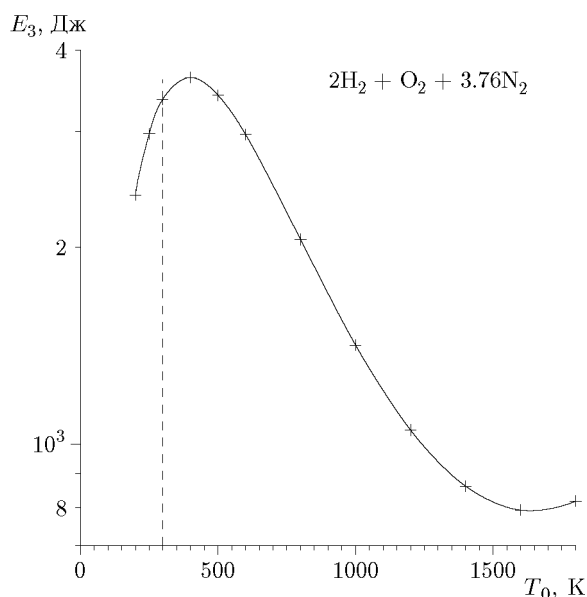


Рис. 6. Зависимость критической энергии инициирования сферической детонации от начальной температуры смеси

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, потому так важны данные о влиянии температуры воздуха на основные параметры продуктов сгорания. При $p_0 = 1.0$ атм и $298 < T_0 < 4000$ 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 $c(O_2) = 0.2101$ и $c(N_2) = 0.7899$, а концентрации NO и NO_2 лежат в области 10^{-9}), и лишь при $T_0 = 1500$ К в продуктах реакции в четырехзначную область постепенно попадает оксид азота ($c(O_2) = 0.2094$, $c(N_2) = 0.7893$, $c(NO) = 0.0013$). При $T_0 = 2500$ К сюда добавляется атомарный кислород: $c(O_2) = 0.1948$, $c(N_2) = 0.776$, $c(NO) = 0.0228$, $c(O) = 0.0063$. При $T_0 = 3500$ К доли NO и O увеличиваются: $c(O_2) = 0.0936$, $c(N_2) = 0.748$, $c(NO) = 0.0517$, $c(O) = 0.1497$, а при $T_0 = 4000$ К $c(O_2) = 0.0311$, $c(N_2) = 0.6646$, $c(NO) = 0.0423$,

$c(O) = 0.2606$, $c(N) = 0.0014$. 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 плазматроны, 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 инъекции холодного водорода в поток нагретого воздуха). Полученные результаты представлены в табл. 4. Видно, что до температуры $T_0 \approx 2000$ К параметры продуктов практически не меняются, а заметные изменения начинаются примерно с температур $T_0 > 3000$ 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 ($200 \leq T_0 \leq 1800$). 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, 6 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 Института 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. **Старик 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. Кнунянца. — М.: Сов. энцикл., 1988.
4. **Vasil'ev A. A., Magzurmov A. E., Kirilov 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 многофронтной 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.