

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 541.124+541.126

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ИНГИБИРОВАНИЯ ДЕТОНАЦИИ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

© 2010 г. В. В. Азатян, С. Н. Медведев, С. М. Фролов

*Институт структурной макрокинетики Российской академии наук, Черноголовка  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва*

Поступила в редакцию 30.07.2009

Проведено математическое моделирование химического ингибирования детонации водородно-воздушных смесей. Показано, что одномерная модель детонации позволяет с учетом разветвленно-цепного механизма горения водорода описать основные закономерности влияния ингибиторов на детонацию. Результаты расчетов, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными, показали, что при ингибировании сужаются концентрационные пределы детонации и увеличивается предельный диаметр трубы.

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Подавление взрыва смесей органических соединений с помощью малых присадок было обнаружено при испытаниях поршневых двигателей еще до появления теории разветвленно-цепных процессов [1, 2]. В качестве антидетонаторов использовали метан, иод, иодистый водород, органические иодиды, а также различные металлоорганические и азотсодержащие соединения. В монографиях [1, 2] влияние присадок объяснено предотвращением образования и накопления органических пероксидов и альдегидов – активных интермедиатов реакции. Как известно (см., например, [2]), образование указанных молекулярных промежуточных продуктов при окислении органических соединений протекает по вырожденно-разветвленному цепному механизму при относительно низких температурах (ниже 800 К) в области так называемых “холодных пламен”.

В последнее время поиски эффективных антидетонационных присадок возобновились в связи с новым этапом развития водородной энергетики, связанным главным образом с использованием топливных элементов. В недавних работах [3–5] показано, что с помощью малых добавок ингибиторов, в том числе углеводородов с ненасыщенными связями (олефинов), в водородно-воздушные смеси можно существенно сузить концентрационные пределы детонации, увеличить преддетонационное расстояние и даже разрушить сформированную детонационную волну. В этих работах показано, что ингибирование детонации в водородно-воздушных смесях неразрывно связано с разветвленно-цепной природой высокотемпературного окисления водорода и вызвано обрывом цепей при участии присадки. Высокая актив-

ность олефинов определяется интенсивным захватом атомарного водорода  $\pi$ -связью в молекулах веществ-ингибиторов.

В работе [6] проведено систематическое исследование возможностей одномерной теории пределов детонации, предложенной Я.Б. Зельдовичем [7–9], с использованием детальной схемы окисления водорода и уточненных значений коэффициентов трения и теплоотдачи на стенках трубы. Показано, что одномерная теория дает удовлетворительный количественный прогноз пределов детонации в зависимости от состава, начальных температуры и давления, а также типа и содержания инертного разбавителя в водородно-воздушной смеси. Цель данной работы – применить модель [6–9] к задаче об ингибировании детонации водородно-воздушной смеси с помощью малых добавок эффективных антидетонационных присадок.

#### 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

##### 2.1. Физическая постановка задачи

Рассматривается распространение плоской стационарной детонационной волны (ДВ) в прямом канале диаметром  $d$ , заполненном однородной смесью реагирующих газов. Упрощающие предположения, положенные в основу математической модели – такие же, как в работах [6–9], а именно:

- 1) течение за ДВ одномерное;
- 2) структура ДВ соответствует модели Зельдовича–Неймана–Деринга (ЗНД);
- 3) реагирующая смесь подчиняется уравнению состояния идеального газа;
- 4) стенка трубы изотермическая;

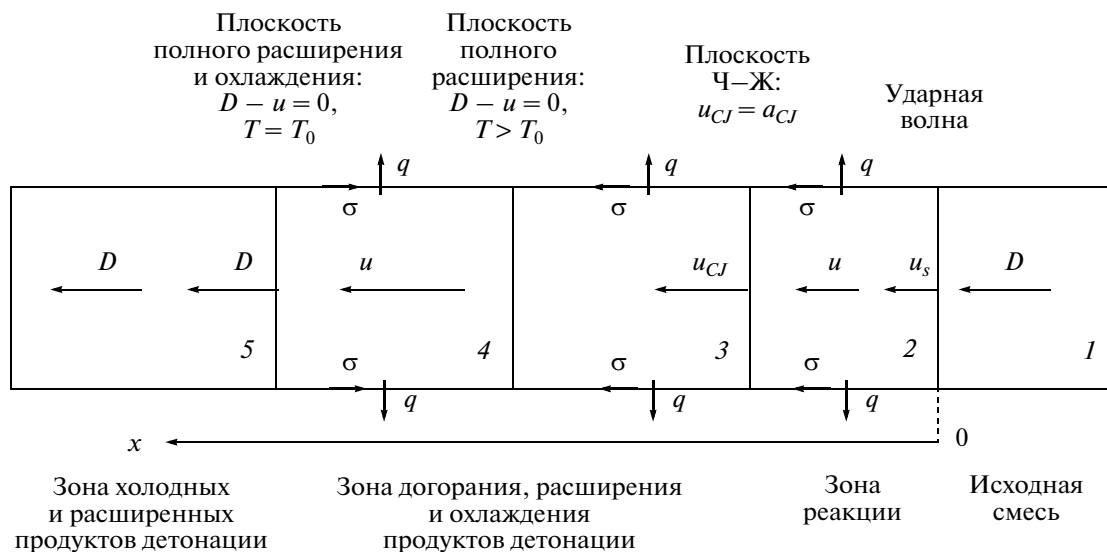


Рис. 1. Структура стационарной детонационной волны.

5) изменения параметров течения в поперечном сечении потока учитываются с помощью коэффициентов трения и теплоотдачи на стенках канала;

6) коэффициенты трения и теплоотдачи связаны аналогией Рейнольдса;

7) эффекты излучения пренебрежимо малы;

8) скорость химических реакций однородна по сечению канала.

Схема течения в системе координат, связанной с фронтом лидирующей ударной волны, представлена на рис. 1. Ось координаты  $x$  направлена вниз по течению. Начало отсчета ( $x = 0$ ) связано с лидирующей ударной волной. В соответствии с теорией, развитой в работах [7–9], вся область течения разделена на пять зон 1–5. В дальнейшем все параметры течения в этих зонах будут обозначаться нижними индексами 1–5. В принятой системе координат стенка трубы движется со скоростью  $D$  и имеет температуру  $T_1$ .

Зона 1 соответствует однородной исходной смеси, имеющей плотность  $\rho_1$ , давление  $p_1$  и температуру  $T_1$  и натекающей на ударный фронт со скоростью детонации  $D$ .

Зона 2 – зона реакции, в которой исходная смесь сначала “мгновенно” адиабатически сжимается в ударной волне с увеличением плотности, давления и температуры от  $\rho_1$ ,  $p_1$  и  $T_1$  до  $\rho_s$ ,  $p_s$  и  $T_s$  (индекс  $s$  относится к параметрам на ударной волне) и уменьшением скорости течения от  $D$  до  $u_s$ , причем скорость  $u_s$  всегда меньше местной скорости звука  $a_s$ , т.е.  $u_s < a_s$ . Затем смесь самовоспламеняется с некоторым периодом индукции  $t_{ind}$  и постепенно сгорает. Известно, что подвод теп-

лоты реакции к дозвуковому потоку приводит к его ускорению: скорость течения увеличивается до  $u_2 = u_{CJ}$  (индекс  $CJ$  относится к параметрам в плоскости Чепмена–Жуге (ЧЖ)), причем в плоскости ЧЖ выполняется важное условие: скорость газа равна местной скорости звука:  $u_{CJ} = a_{CJ}$ . Это условие (“условие ЧЖ”) определяет устойчивость ДВ, поскольку малые возмущения, возникающие ниже по течению, не проникают в зону реакции. Температура газа в зоне реакции увеличивается до  $T_2 = T_{CJ}$ , а его плотность и давление уменьшаются до  $\rho_2 = \rho_{CJ}$  и  $p_2 = p_{CJ}$ . Ввиду того, что температура  $T_2$  больше температуры стенки трубы  $T_1$ , имеется поток тепла  $q$  из зоны реакции в стенку, т.е. течение в зоне 2 неадиабатическое. Кроме того, поскольку  $u_2 < D$ , стенка трубы совершает “внешнюю” работу над газом вследствие ненулевого напряжения вязкого трения  $\sigma$ , направленного, как показано на рис. 1, вниз по течению. В отличие от теплоты реакции, отвод тепла и совершение над газом внешней работы приводят к торможению дозвукового потока, т.е. препятствуют достижению условия ЧЖ и, в конечном счете определяют существование пределов детонации. Факторы, препятствующие достижению условия ЧЖ в зоне реакции ДВ, часто называют “потерями”. В данном случае можно говорить о потерях тепла и количества движения. Отметим, что вследствие конкурирующего воздействия отмеченных физико-химических процессов на течение в зоне реакции ДВ химические превращения в плоскости ЧЖ, вообще говоря, не завершаются.

В зонах 3 и 4 происходит догорание смеси, непрореагировавшей в зоне реакции, а также расширение и охлаждение продуктов детонации. В зоне 3 под действием “внешней” работы над га-

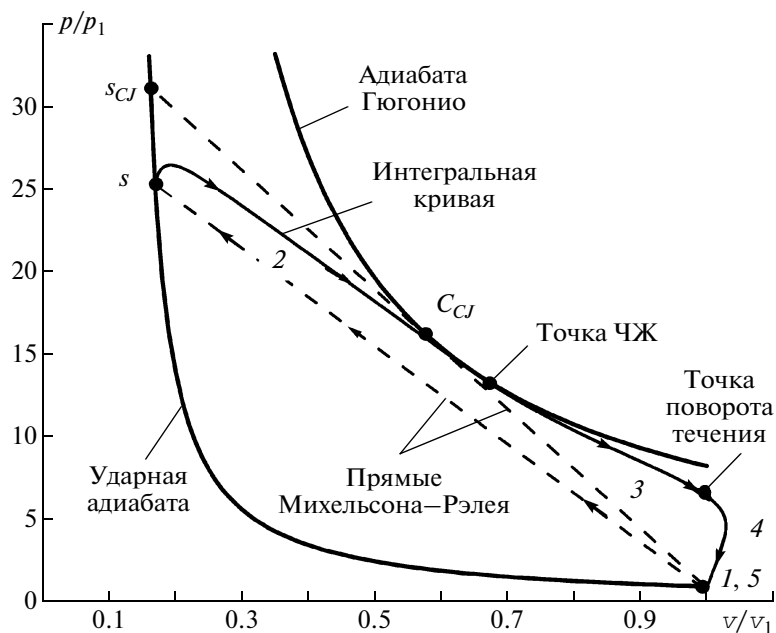


Рис. 2. Изменение состояния газа в детонационной волне на плоскости “давление–удельный объем”.

зом и теплоотдачи в стенку трубы происходит ускорение сверхзвукового потока от  $u_3 = u_{CJ}$  до  $u_3 = D$ , т.е. полное расширение потока от плотности  $\rho_3 = \rho_{CJ}$  до плотности исходной смеси  $\rho_3 = \rho_1$ . Разумеется, догорание смеси в зоне 3 в некоторой степени препятствует ускорению сверхзвукового потока. Поскольку температура газа в конце зоны 3 еще отличается от температуры стенки ( $T_3 > T_1$ ), охлаждение газа продолжается. В зоне 4 сверхзвуковой поток газа сначала продолжает ускоряться до скорости  $u_4 > D$  вследствие преобладающего влияния охлаждения, а затем замедляется до скорости  $u_4 = D$  из-за преобладающего влияния вязкого напряжения на стенке, которое в зоне 4 изменяет направление на противоположное при условии  $u_4 > D$  (см. рис. 1).

В зоне 5 продукты детонации имеют плотность и температуру исходной смеси и движутся со скоростью  $D$ . Давление в зоне 5 может несколько отличаться от давления  $p_1$ , если в результате химических реакций изменилось число молей.

Следуя результатам работы [9], на рис. 2 стрелками схематически показано изменение состояния газа в детонационной волне на плоскости давление–удельный объем. Видно, что при наличии потерь состояние газа изменяется вдоль некоторой кривой 1–s–2–3–4–5, причем переход из состояния 1 в состояние s происходит скачком. Напомним, что в теории идеальной детонации ЗНД состояние газа изменяется вдоль прямой Михельсона–Рэля 1–s<sub>CJ</sub>–C<sub>CJ</sub>, где C<sub>CJ</sub> – классическая точка (состояние) ЧЖ, которая является

точкой касания адиабаты Гюгонно и прямой Михельсона–Рэля. При наличии потерь количества движения и энергии точка ЧЖ находится ниже и правее классической точки ЧЖ и в данном случае не лежит на адиабате Гюгонно, отвечающей термодинамически равновесным продуктам горения при заданных начальных условиях.

Таким образом, область течения, охваченная ДВ, представлена зонами 2, 3 и 4. Для решения задачи об ингибировании детонации водородно-воздушной смеси с помощью малых добавок эффективных антидетонационных присадок необходимо рассматривать течение во всех этих областях.

## 2.2. Математическая постановка задачи

Ниже представлены основные уравнения модели [6–9]

Уравнение неразрывности для смеси

$$\frac{d\rho u}{dx} = 0. \quad (1)$$

Уравнение неразрывности для компонентов смеси

$$\frac{d\rho_i u}{dt} = \chi_i \mu_i, \quad \rho_i = c_i \mu_i$$

$$\chi_i = \sum_{j=1}^L \beta_{ij} r_j, \quad (2)$$

$$r_j = k_f \prod_{l=1}^n c_l - k_r \prod_{l=1}^m c_l.$$

Уравнение сохранения количества движения для смеси

$$\frac{d}{dx}(p + \rho u^2) = \frac{\Pi}{\Phi} \sigma. \quad (3)$$

Уравнение сохранения энергии для смеси:

$$\rho u \frac{d}{dx} \left[ \frac{u^2}{2} + \frac{1}{\rho} \left( \sum_{i=1}^N H_i c_i \right) \right] = \frac{\Pi}{\Phi} (\sigma D - q). \quad (4)$$

В уравнениях (1)–(4)  $c_i$ ,  $\mu_i$  и  $H_i$  – соответственно мольная концентрация, молекулярная масса и энтальпия (включающая химическую часть)  $i$ -го химического компонента смеси,  $L$  – общее число химических реакций в смеси,  $\beta_{ij}$  – стехиометрический коэффициент  $i$ -го компонента в  $j$ -й реакции,  $N$  – общее число химических компонентов в смеси,  $k_f$  и  $k_r$  – константы скоростей прямой и обратной реакций,  $\Pi$  и  $\Phi$  – периметр и площадь сечения трубы соответственно.

Константы скоростей реакций  $k_f$  и  $k_r$  рассчитываются по формуле

$$k = AT^n \exp(-E/RT), \quad (5)$$

где  $E$  – энергия активации;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $n$  – показатель степени.

Система уравнений (1)–(4) дополняется уравнением состояния для смеси идеальных газов

$$p = \sum_{i=1}^N \rho_i RT, \quad (6)$$

где  $R$  – газовая постоянная. Кроме того, задаются соотношения для вязкого напряжения  $\sigma$  и теплового потока  $q$

$$\sigma = \frac{1}{2} C_f \rho (D - u) |D - u|, \quad C_f = \frac{0.3164}{\text{Re}^{0.25}}, \quad (7)$$

$$q = C_h \rho (D - u) \left[ C_p (T - T_1) + \frac{1}{2} (D - u)^2 \right], \quad C_h = \frac{1}{2} C_f. \quad (8)$$

В уравнениях (6)–(8)  $C_f$  – коэффициент трения, определяемый по формуле Блазиуса,  $C_h$  – безразмерный коэффициент теплоотдачи, определяемый из аналогии Рейнольдса,  $C_p$  – теплоемкость смеси при постоянном давлении,  $\text{Re}$  – число Рейнольдса, рассчитываемое по формуле

$$\text{Re} = \frac{\rho_1 (D - u) d}{\eta_1}, \quad (9)$$

где  $\eta_1$  – коэффициент динамической вязкости смеси [9],  $d$  – диаметр трубы,

$$\eta_1 = 26.7 \cdot 10^{-7} \frac{(\mu_1 \cdot T_1)^{0.5}}{\sigma_m}, \quad (10)$$

причем  $\sigma_m$  – радиус “молекулы” смеси в модели твердых сфер, а  $\mu_1$  – молекулярная масса.

Для решения дифференциальных уравнений (1)–(4) требуется записать граничные условия на ударной волне ( $x = 0$ ) и на большом удалении от волны ( $x \rightarrow \infty$ ). Граничные условия на ударной волне соответствуют условиям Ренкина–Пюгонно:

$$\begin{aligned} \rho_s u_s &= \rho_1 D, \\ p_s + \rho_s u_s^2 &= p_1 + \rho_1 D^2, \\ \frac{1}{\rho_s} \left( \sum_{i=1}^N H_i c_i \right)_s + \frac{u_s^2}{2} &= \frac{1}{\rho_1} \left( \sum_{i=1}^N H_i c_i \right)_1 + \frac{D^2}{2}, \\ (c_i)_s &= (c_i)_1. \end{aligned} \quad (11)$$

На большом удалении от волны должны выполняться следующие условия:

$$x \rightarrow \infty: \rho \rightarrow \rho_1; \quad T \rightarrow T_1 \quad (12)$$

В предложенной постановке задачи собственное значение скорости детонации  $D$  следует искать методом пристрелки [6].

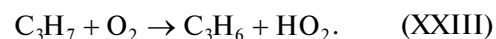
### 2.3. Кинетический механизм

Чтобы описать влияние ингибиторов на детонацию водородно-воздушной смеси, необходимо использовать кинетические механизмы, учитывающие основные стадии разветвленно-цепного механизма окисления водорода с известными константами скорости и термодинамическими данными. Кинетический механизм окисления водорода, используемый в данной работе, представлен в табл. 1. Механизм содержит двадцать одну реакцию (I–XXI) с участием восьми компонентов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), причем  $M$  в записи элементарной реакции обозначает любую третью частицу в смеси. Все необходимые термодинамические данные взяты из работы [11].

В качестве ингибитора детонации водородно-воздушных смесей выбран пропен ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ). Влияние пропена моделируется двумя реакциями, дополняющими кинетический механизм (см. табл. 1):



и



Процесс (XXII) – реакция обрыва цепи за счет присоединения активного атомарного водорода с получением значительно менее активного пропильного радикала  $\text{C}_3\text{H}_7$ . Благодаря большой ча-

Таблица 1. Кинетический механизм окисления водорода [6]

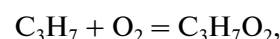
Номер реакции	Реакция	Прямая реакция			Обратная реакция		
		lgA (см, моль, с)	n	E, ккал/моль	lgA (см, моль, с)	n	E, ккал/моль
I	$H_2 + O_2 = OH + OH$	13.24	0	48.1	10.82	0.3	29.2
II	$OH + H_2 = H_2O + H$	8.00	1.6	3.30	8.66	1.6	18.57
III	$H + O_2 = OH + O$	17.08	-0.9	16.52	13.25	0	0
IV	$O + H_2 = OH + H$	7.18	2.0	7.55	3.69	2.8	3.88
V	$O + H_2O = OH + OH$	10.18	1.1	17.26	9.18	1.1	0
VI	$H + H + M = H_2 + M$	17.81	-1.0	0	18.77	-1.1	104.4
VII	$H + O_2 + M = HO_2 + M$	17.85	-0.8	0	19.06	-1.2	48.41
VIII	$OH + H + M = H_2O + M$	21.92	-2.0	0	15.11	0	105.1
IX	$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$	13.48	0	26.03	13.68	0	7.95
X	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	12.26	0	0	13.73	0	39.74
XI	$H + HO_2 = OH + OH$	14.40	0	1.9	13.08	0	40.1
XII	$H + HO_2 = H_2O + O$	13.15	0	2.08	12.74	0	57.53
XIII	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	13.82	0	2.13	14.16	0	56.64
XIV	$O + HO_2 = OH + O_2$	13.24	0	-0.4	13.35	0	52.66
XV	$OH + HO_2 = H_2O + O_2$	13.48	0	0	14.60	0	73.0
XVI	$OH + OH + M = H_2O_2 + M$	24.76	-3.0	0	33.11	-4.9	53.25
XVII	$HO_2 + H_2 = H_2O + OH$	11.78	0	18.68	11.44	0	73.74
XVIII	$HO_2 + H_2O = H_2O_2 + OH$	13.40	0	32.29	13.06	0	1.76
XIX	$H + H_2O_2 = H_2O + OH$	13.38	0	3.97	14.06	0	79.19
XX	$OH + M = O + H + M$	15.38	0	99.36	18.67	-1.0	0
XXI	$O + O + M = O_2 + M$	13.28	0	-1.79	18.26	-1.0	118.1

стоте тройных столкновений при атмосферном (и выше) давлении реакция (XXII) протекает по второму кинетическому порядку; ее константа скорости (л, моль, с).

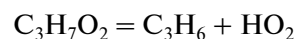
$$k = 1.3 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{787.87}{T}\right) \quad (13)$$

Сравнение констант скоростей реакций (XXII) и (III) показало, что при наличии в водородно-воздушной смеси даже десятых долей процента пропена реакция обрыва цепи (XXII) эффективно конкурирует с реакцией разветвления цепи (III). Подчеркнем, что пропен реагирует не только с атомарным водородом (реакция (XXII)), но и с другими активными носителями цепи – атомарным кислородом и с радикалами OH. Следовательно, при учете лишь одной реакции (XXII) скорость обрыва цепей занижается, так как при взаимодействии  $C_3H_6$  с O и OH также происходит замена активных носителей цепи на малоактивные радикалы, не способные развивать реакционные цепи.

Процесс (XXIII) – реакция регенерации пропена за счет взаимодействия пропильного радикала с молекулярным кислородом. На самом деле эта реакция – итог нескольких процессов [12–15]:



а также реакций изомеризации радикала  $C_3H_7O_2$  и последующего отщепления радикала  $HO_2$



с образованием исходного пропена. Отметим, что образование радикалов  $HO_2$  в реакции пропильного радикала с  $O_2$  зарегистрировано при ингибировании углеводородом горения водорода [14, 15]. В этом эксперименте введение небольшого количества ингибитора в стационарное пламя водорода сопровождалось снижением интенсивности горения, снижением концентраций атомов H и O, а также радикалов OH и сопутствующим повышением концентрации радикалов  $HO_2$ . Спектры атомов и радикалов в пламени регистрировались спектрометрами ЛМР и ЭПР.

Константа скорости (л, моль, с) реакции (XXIII)

$$k = 1.26 \cdot 10^8. \quad (14)$$

### 3. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

#### 3.1. Численный метод

Систему нелинейных дифференциальных уравнений (1)–(4) с дополнительными соотношениями (5)–(14) привели к безразмерному виду, используя следующие обозначения:

$$S = \frac{v_1 d \Pi}{C_1^2 \Phi} \sigma; \quad W = \frac{v_1 d \Pi}{C_1^2 \Phi D} q; \quad \text{Ma} = \frac{D}{C_1}; \quad P = \frac{p}{p_1}; \quad V = \frac{v}{v_1};$$

$$\tau = \frac{C_1}{d} t; \quad \xi = \frac{x}{d}; \quad \dot{Q} = \frac{dQ}{dt} \frac{d}{C_1^3}, \quad (15)$$

где  $v_1$  и  $C_1$  – удельный объем и скорость звука в газовой смеси в зоне 1 (см. рис. 1),  $\dot{Q}$  – скорость тепловыделения за счет химических реакций.

В безразмерном виде система определяющих уравнений примет вид

$$\frac{dV}{d\xi} = \frac{1}{\text{Ma}^2} \frac{f' - f''}{\psi},$$

$$\frac{dP}{d\xi} = \gamma_1 \frac{f' - f''(1 - \psi)}{\psi}, \quad (16)$$

где

$$\psi = 1 - \frac{\gamma P}{\gamma_1 \text{Ma}^2 V},$$

$$f' = S,$$

$$f'' = (\gamma - 1) \left( S \frac{1 - V}{V} - \frac{W}{V} \right) - (\gamma - 1) \frac{\sum \dot{Q}_i}{\text{Ma} V^2},$$

причем параметры  $S$  и  $W$  описывают мощность потерь количества движения и тепла соответственно.

Переменная  $\varphi = f' - f''$  пропорциональна разности между мощностью энерговыделения и мощностью потерь, а переменная  $\psi$  – разности между местными значениями скорости течения и скорости звука. Условия, при которых переменные  $\varphi$  и  $\psi$  одновременно становятся равными нулю:

$$\frac{dV}{d\xi} = 0,$$

$$\frac{dP}{d\xi} = 0, \quad (17)$$

соответствуют обобщенному условию ЧЖ, впервые предложенному Я.Б. Зельдовичем [7, 8]. Особая точка 0/0 в уравнениях (16) имеет тип седла и для решения задачи с граничными условиями (12) необходимо обеспечить непрерывный переход через особую точку в область сверхзвукового течения. Такой переход возможен только при опре-

деленном значении скорости детонации  $D$ . Поэтому вместо граничных условий (12) при решении задачи использовали условие непрерывного перехода через указанную особую точку.

При численном решении задачи значение  $D$  определяли, как и в [6], методом пристрелки, т.е. путем интегрирования системы (16) совместно с кинетическими уравнениями и дополнительными соотношениями при разных  $D$  до тех пор, пока одновременно не выполнялись условия (17). Задачу решали методом Рунге–Кутты четвертого порядка аппроксимации. Систему кинетических уравнений решали неявным методом матричной экспоненты [16] с внутренним шагом интегрирования. Относительная погрешность расчета скорости детонации – не более 0.05%.

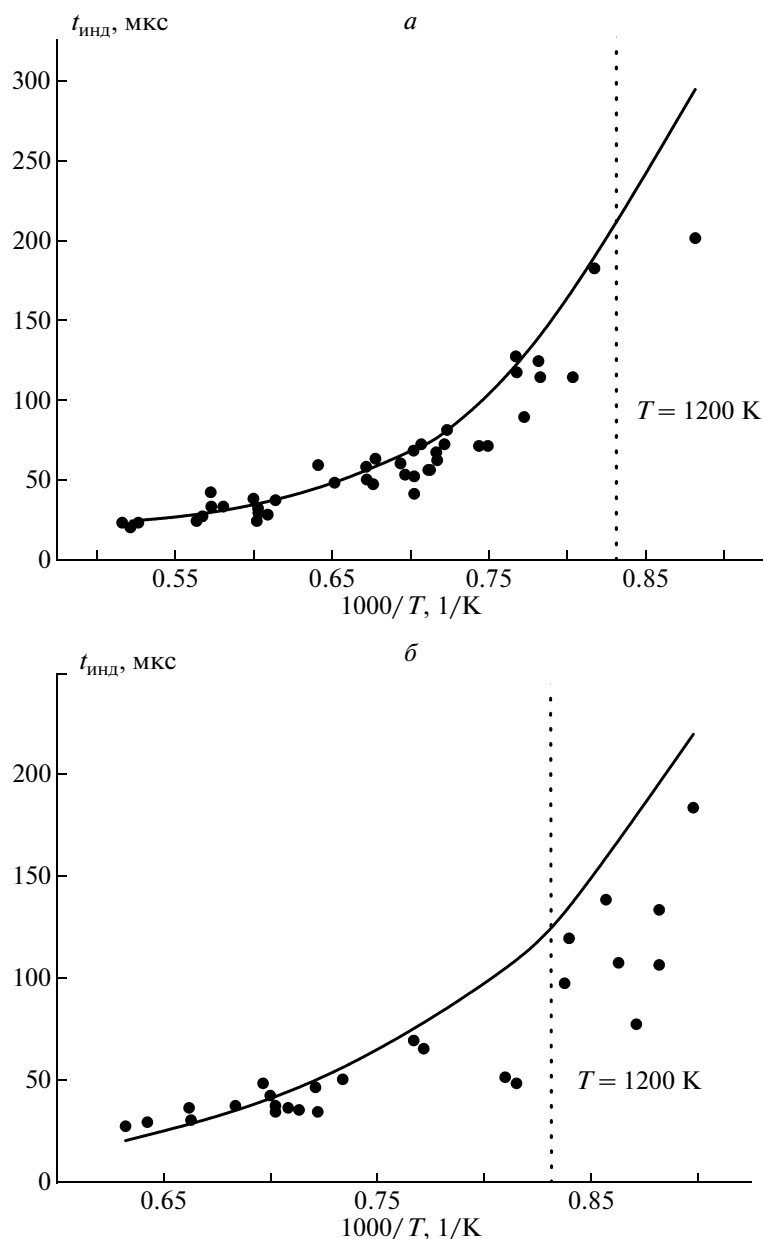
Влияние ингибитора на структуру и пределы детонации рассматривали на примере малых добавок пропена  $C_3H_6$  (1 и 2 об. %). Такие концентрации пропена меньше нижнего концентрационного предела распространения пламени в исследуемой смеси в отсутствие пламени водорода (при начальной температуре 293 К). В условиях же горения  $H_2$  углеводород вовлекается в реакции с атомами и радикалами, появляющимися в пламени водорода. По этой причине кислород частично расходуется на взаимодействие с радикалами, образующимися из молекул  $C_3H_6$ .

#### 3.2. Проверка кинетического механизма

Для проверки выбранного кинетического механизма были рассчитаны задержки самовоспламенения водорода в смесях разных составов при разных начальных условиях. Результаты расчетов сравнили с известными экспериментальными данными. Кривые на рис. 3а и 3б соответствуют расчетам, а точки – экспериментам [17] для водородно-воздушных смесей с объемным содержанием водорода 5 и 20% соответственно. На графиках вертикальной штриховой линией отмечен уровень температуры 1200 К. Все точки левее этой линии соответствуют температурам, реализующимся в детонационных волнах в водородно-воздушных смесях. Видно удовлетворительное согласие расчетных результатов с экспериментальными данными.

#### 3.3. Пределы детонации

Основное действие ингибитора детонации заключается в увеличении задержки самовоспламенения. На рис. 4 представлены расчетные зависимости  $t_{\text{инд}}$  для стехиометрической водородно-воздушной смеси с добавкой (кривая 1) и без добавки (кривая 2) пропена от начального давления при начальной температуре 1200 К. Видно, что поведение верхней кривой качественно отличается от



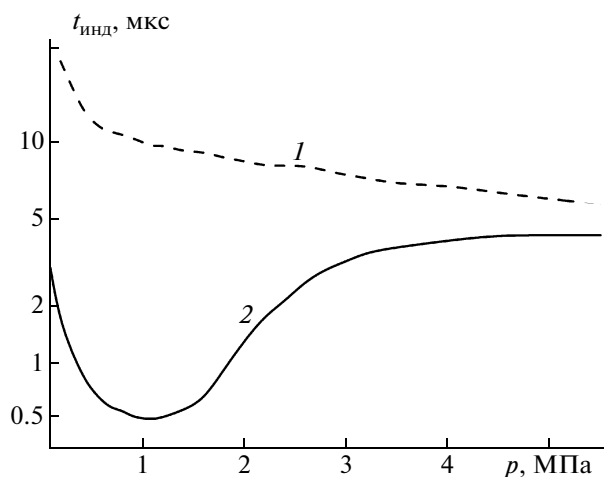
**Рис. 3.** Расчетная (кривые) и измеренная (точки) зависимости задержек самовоспламенения от температуры для водородно-воздушных смесей. а:  $[H_2] = 5$  об. %,  $p_1 = 0.0211\text{--}0.0436$  МПа; б:  $[H_2] = 20$  об. %,  $p_1 = 0.0215\text{--}0.0346$  МПа.

поведения нижней кривой. Для смеси с ингибитором время индукции монотонно уменьшается с начальным давлением, по крайней мере, в диапазоне  $p_1 = 0.1\text{--}5.0$  МПа. При давлениях выше 5.0 МПа кривые сближаются, т.е. эффективность ингибитора снижается.

Расчетные зависимости температуры и концентрации атомарного водорода  $[H]$  от времени для условий рис. 4 при начальном давлении 0.1 МПа приведены на рис. 5. Видно, что задержки самовоспламенения отличаются на порядок величины. Конечная температура в смеси с ингибитором

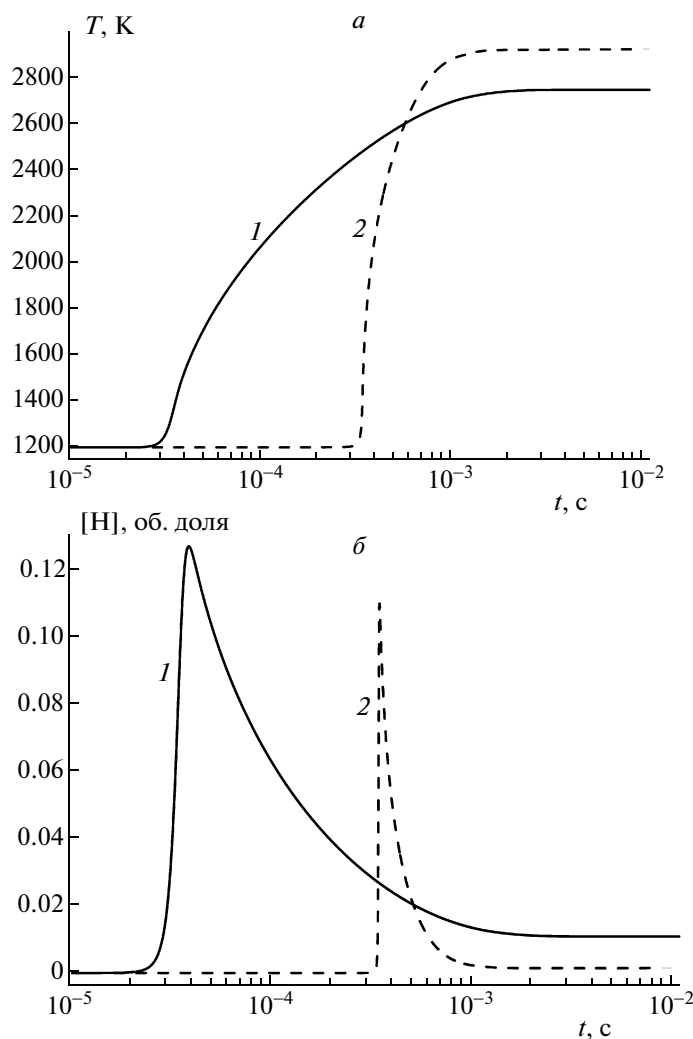
почти на 200 К выше, чем в смеси без ингибитора, что связано с экзотермической реакцией образования радикала  $HO_2$  в результате реакций (XXII) и (XXIII).

Кривая 2 на рис. 5б показывает, что максимальная концентрация атомарного водорода на ~20% ниже, чем при самовоспламенении смеси без добавки ингибитора. Более того, в смеси с ингибитором атомарный водород существует в течение значительно меньшего времени, чем в смеси без ингибитора. Эти факты — проявления ингибирования процесса.



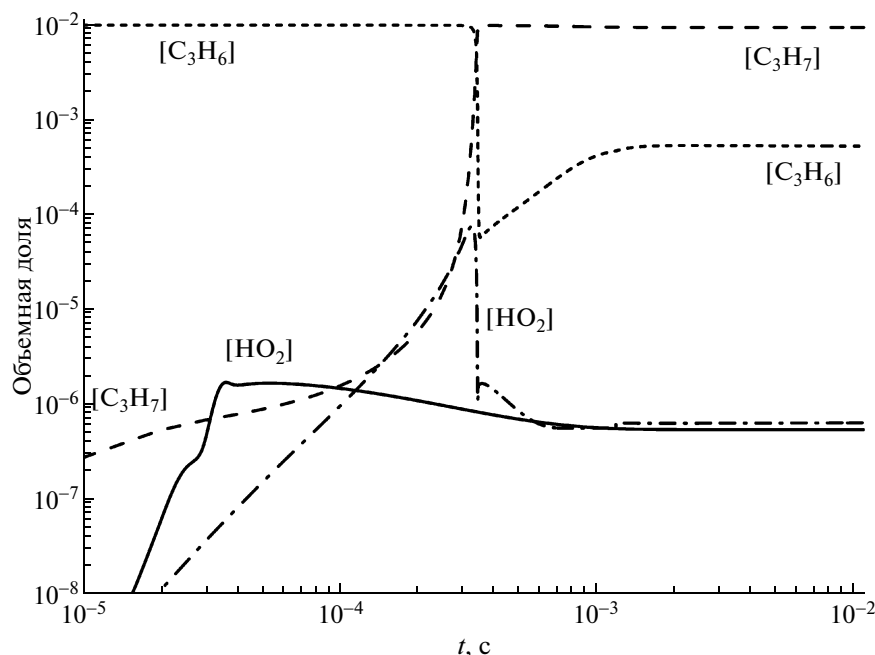
**Рис. 4.** Расчетные зависимости периода индукции самовоспламенения от начального давления  $p_1$  для стехиометрической смеси  $H_2$  + воздух с добавкой 1 об. % ингибитора (кривая 1) и без добавки ингибитора (кривая 2). Начальная температура  $T_1 = 1200$  К.

Расчетные временные зависимости концентраций  $[C_3H_6]$  и некоторых радикалов представлены на рис. 6. Если смотреть на начальное поведение штриховой кривой  $[C_3H_6]$ , можно подумать, что реакции с участием  $[C_3H_6]$  практически не протекают. Однако видно, что в смеси с ингибитором с самого начала процесса происходит образование и накопление пропильного радикала  $C_3H_7$ , что свидетельствует о взаимодействии  $C_3H_6$  с атомарным водородом — одним из основных носителей цепного разветвленного процесса. Ингибитор регенерируется с образованием радикала  $HO_2$ . Для сравнения на рис. 6 приведены кинетические кривые для  $[HO_2]$  в смеси с ингибитором и без ингибитора. Отметим, что реально полной регенерации ингибитора не происходит, поскольку он участвует и в других реакциях [13]. Однако это обстоятельство не влияет на основные выводы данной работы.

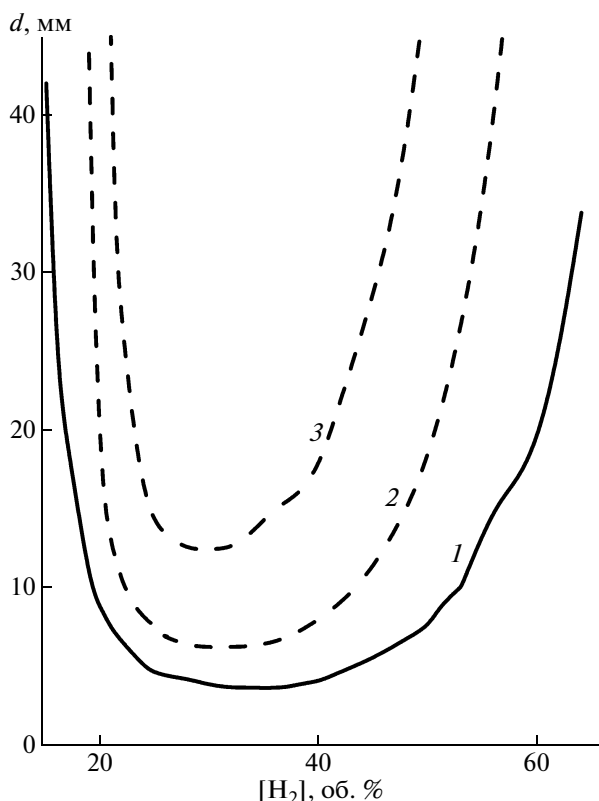


**Рис. 5.** Расчетные зависимости температуры (а) и концентраций  $[H]$  (б) от времени при самовоспламенении смесей 29.6%  $H_2$  + 70.4% воздух (кривые 1) и 29.6%  $H_2$  + 1.0%  $C_3H_6$  + 69.4% воздух (кривые 2). Начальные параметры:  $T_1 = 1200$  К,  $p_1 = 0.1$  МПа.



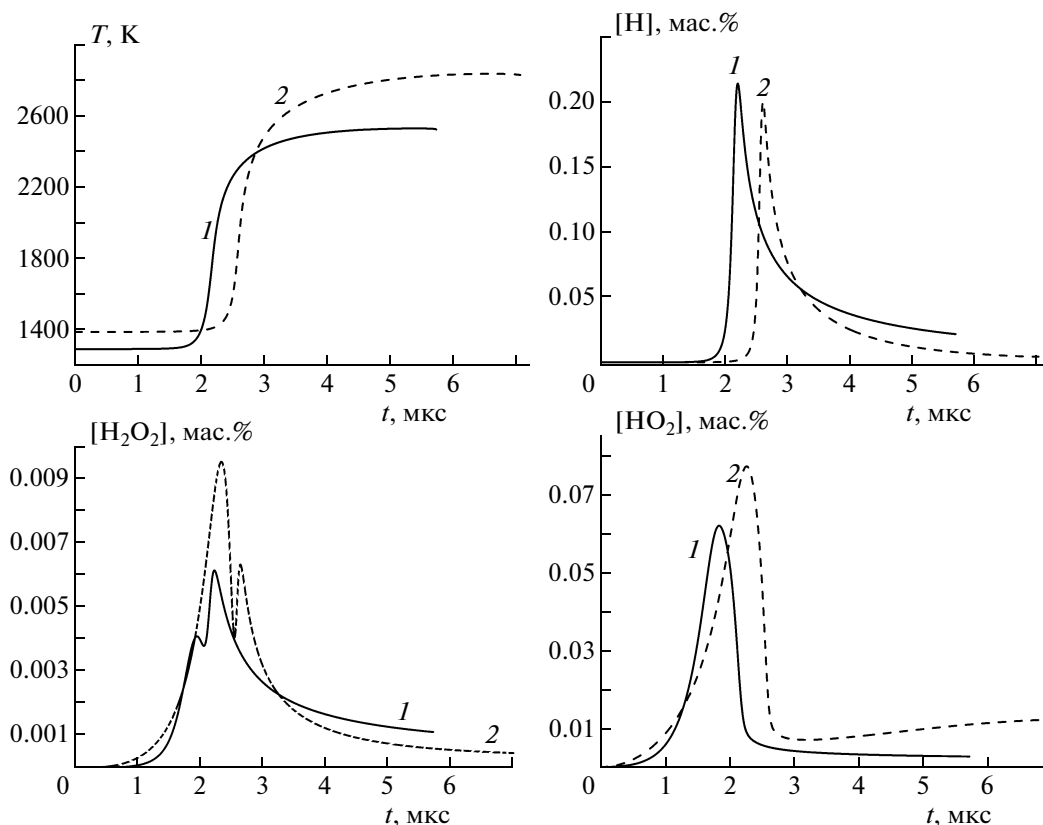


**Рис. 6.** Расчетные зависимости концентраций  $[C_3H_6]$ ,  $[C_3H_7]$  и  $[HO_2]$  от времени при самовоспламенении стехиометрической водородно-воздушной смеси без добавки ингибитора (сплошная кривая) и с добавкой 1об. % ингибитора (штриховые кривые). Начальные параметры:  $T_1 = 1200$  К,  $p_1 = 0.1$  МПа.



**Рис. 7.** Расчетные зависимости предельного диаметра детонации от концентрации водорода. Кривые соответствуют разному количеству добавленного ингибитора: 0 (1), 1 (2) и 2 об. % (3). Начальные параметры системы:  $T_1 = 298$  К;  $p_1 = 0.1$  МПа.

Добавка ингибитора приводит к сужению концентрационных пределов детонации и увеличению минимального диаметра канала, в котором еще возможно распространение ДВ. Расчетные зависимости предельного диаметра трубы от содержания водорода в водородно-воздушной смеси без добавки ингибитора (0%), а также с добавками 1 и 2% пропена представлены на рис. 7. Все кривые имеют U-образную форму и позволяют определить концентрационные пределы детонации при заданном диаметре канала. Кривая 1 хорошо воспроизводит расчеты, выполненные ранее [6]. Отметим, что в работе [6] проведено сравнение расчетов с экспериментальными данными [18, 19] и получено удовлетворительное количественное и качественное согласие результатов. Теория предсказывает, что минимальный (предельный) диаметр канала, при котором стационарная детонация в водородно-воздушной смеси еще может существовать, равен 3.7 мм. Из рис. 7 видно, что, например, при добавлении 1% пропена в водородно-воздушную смесь в трубке диаметром 20 мм бедный предел детонации сдвигается от 16.9 к 19.76 об. %, а богатый — от 60.05 к 50.63 об. %. При добавлении в смесь 1% ингибитора предельный диаметр трубы увеличивается от 3.7 мм (без ингибитора) до 6.3 мм, а при добавлении 2% ингибитора — до 12.5 мм. Кроме того, при добавлении ингибитора минимум U-образных кривых смещается в область составов с меньшим содержанием водорода.



**Рис. 8.** Расчетные зависимости температуры и массовых долей H,  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  от времени. Состав смеси: 22 об. %  $\text{H}_2$  + 78 об. % воздух (кривые 1) и 22 об. %  $\text{H}_2$  + 1 об. %  $\text{C}_3\text{H}_6$  + 77 об. % воздух (кривые 2). Начальные параметры:  $T_1 = 298 \text{ K}$ ;  $p_1 = 0.1 \text{ МПа}$ .

Анализ данных, представленных на рис. 7, позволяет сделать и другой важный вывод: даже в широких трубах, в которых потерями количества движения и энергии можно пренебречь, добавки пропена влияют на концентрационные пределы детонации. Действительно, добавление 1% ингибитора приводит к сужению бедного предела детонации на ~3.0% по  $[\text{H}_2]$ , а богатого — на 8.0%. Добавление же 2% ингибитора приводит к сужению бедного предела на 6.0%, а богатого — на 16%.

### 3.4. Структура детонации

Рассмотрим влияние добавок ингибитора на структуру зоны реакции ДВ. Расчетные распределения температуры, удельного объема и концентраций H,  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  для околопредельных ДВ в смеси без ингибитора и с добавкой 1 об. % ингибитора представлены на рис. 8. Диаметры труб, для которых проводились расчеты, составляли 6 и 9 мм соответственно. Отметим, что расчетные профили давления и плотности не имели каких-либо особенностей, и мы их здесь не приводим. Расчеты, представленные на рис. 8, проведены для водородно-воздушной смеси с содержанием водорода 22 об. % при начальной температуре  $T_1 =$

$= 298 \text{ K}$  и давлении  $p_1 = 0.1 \text{ МПа}$ . На переднем фронте ДВ наблюдается различие температур, вызванное отличием в скорости детонации:  $D = 1681.5 \text{ м/с}$  для кривых 1 и  $D = 1748.4 \text{ м/с}$  для кривых 2. Температура в точке ЧЖ для кривой 2 выше, чем для кривой 1, что связано с более высокой энтальпией образования ингибитора. В целом, в обоих случаях температурные кривые качественно подобны. Однако в смеси с ингибитором атомарного водорода вырабатывается меньше, а концентрации менее активных веществ  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  оказываются значительно больше, чем в смеси без ингибитора.

Расчетные зависимости скорости ДВ от концентрации водорода в смеси без добавки и с добавкой ингибитора приведены на рис. 9. Видно, что вблизи концентрационных пределов предельная скорость детонации лишь немного отличается от скорости  $D_{CJ}$ : на бедном пределе  $\Delta D/D_{CJ} = 4\text{--}5\%$ , а на богатом —  $\Delta D/D_{CJ} = 8\text{--}10\%$ . Максимально допустимый дефицит скорости достигается для смесей с 35–45 об. % водорода,  $\Delta D/D_{CJ}$  составляет 15%. При добавлении ингибитора концентрационные пределы сужаются, и дефицит скорости тоже уменьшается (см. рис. 9, кривую 2).

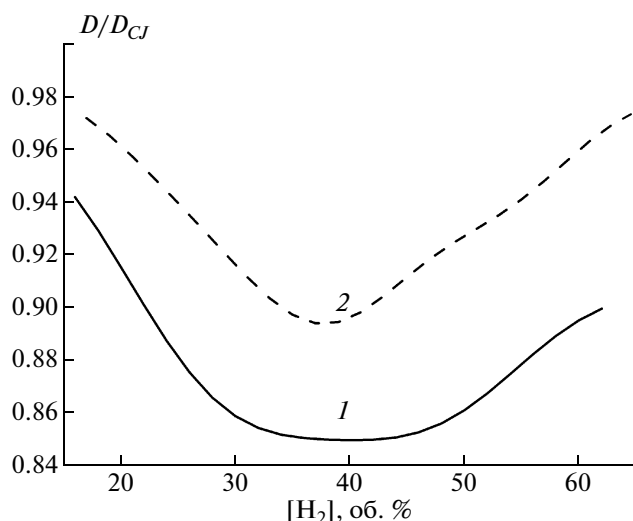


Рис. 9. Расчетные зависимости скорости детонации от концентрации  $H_2$ . 1 – смесь  $H_2$  + воздух, 2 –  $H_2$  + воздух + 1 об. %  $C_3H_6$ . Начальные параметры:  $T_1 = 298$  К;  $p_1 = 0.1$  МПа.

Так, при добавлении 1 об. %  $C_3H_6$  допустимое изменение скорости ДВ на бедном пределе оказывается близким к  $\Delta D/D_{CJ} = 2-3\%$ , на богатом – к 3–4%, в то время как максимально допустимое снижение скорости  $\Delta D/D_{CJ} < 11\%$ .

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе [5] представлены результаты экспериментальных исследований по ингибированию детонации водородно-воздушных смесей небольшими добавками углеводородов. На рис. 10 представлена

схема экспериментальной установки [5] – прямая детонационная труба диаметром 101 мм и длиной 15 м, оборудованная системами инициирования детонации, газоснабжения и измерения. В разных сечениях вдоль детонационной трубы устанавливали по одному датчику давления и фотодиоду, которые располагались друг напротив друга.

Секция инициирования – узкая трубка переменного сечения, сообщающаяся с детонационной трубой. Процедура подготовки и проведения опытов состояла в следующем. Систему “иницирующая секция–детонационная труба” сначала вакуумировали, а потом вводили в нее рабочую водородно-воздушную смесь. Смесь поступала из смесителя через ввод, расположенный в середине трубы, до тех пор, пока давление в системе не достигало 0.8–0.95 атм. Затем в секцию инициирования через ее начало вводили стехиометрическую водородно-кислородную смесь до тех пор, пока общее давление в системе не достигало 1 атм. При таком вводе водородно-кислородная смесь вытесняла рабочую водородно-воздушную смесь из секции инициирования, а также из начальной части детонационной трубы на расстояния до 0.9–1.0 м от места стыковки секций. Детонацию инициировали в начале иницирующей секции электрическим разрядом с энергией 3 Дж. Детонационная волна выходила из иницирующей секции в детонационную трубу и распространялась вдоль трубы. Скорость волны рассчитывали по записям датчиков давления и фотодиодов.

В опытах в качестве рабочей использовали смесь 33.8%  $H_2$  + воздух. В опытах без добавки ингибитора получена стационарная детонация, распространяющаяся со скоростью 1980 м/с, очень близкой к скорости детонации ЧЖ для данной смеси. Такая скорость устанавливается на

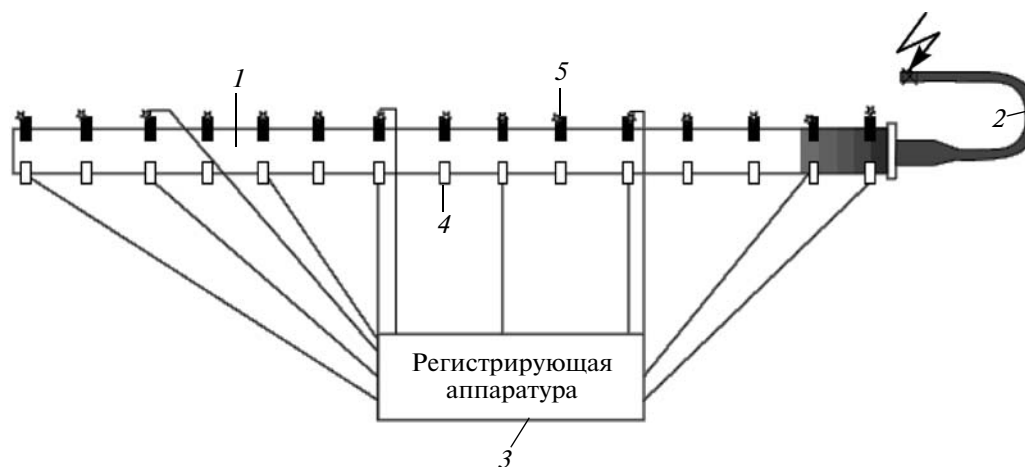
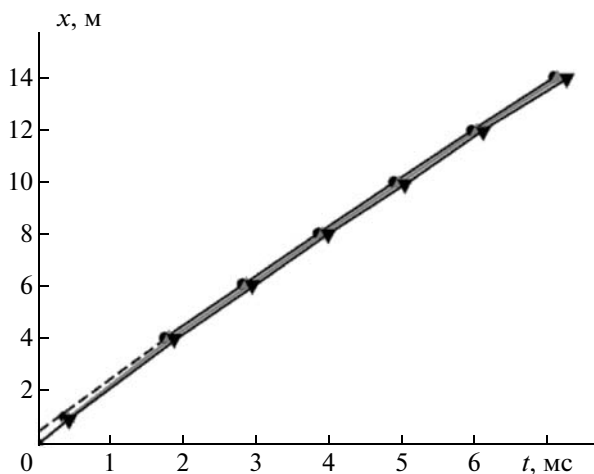
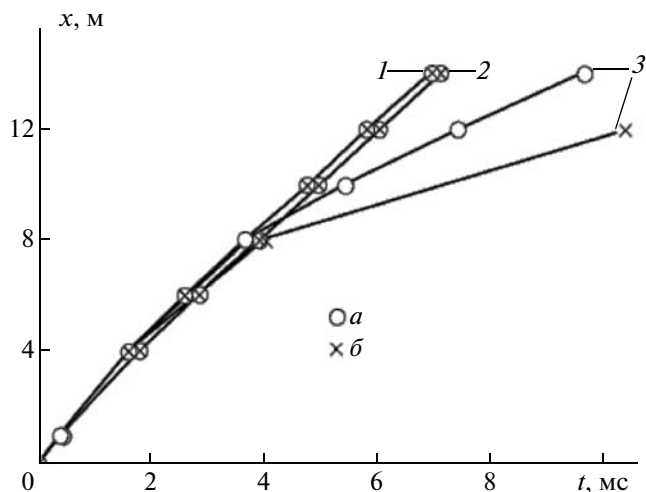


Рис. 10. Схема экспериментальной установки [5].

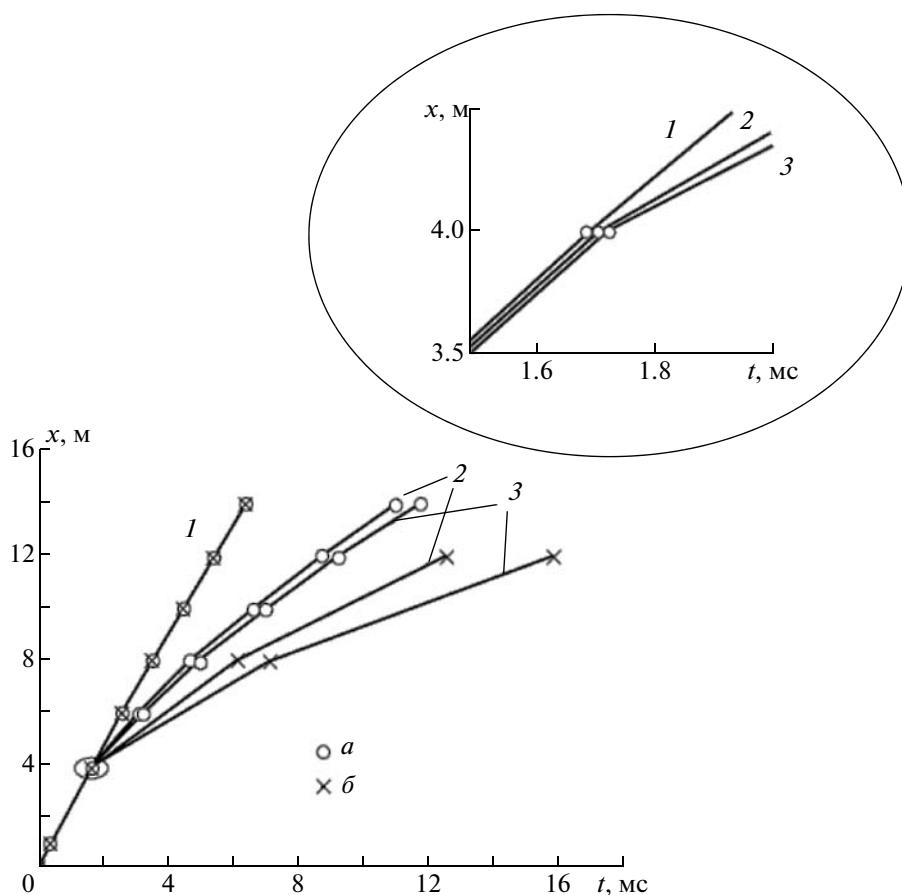
1 – детонационная труба, 2 – секция инициирования детонации, 3 – регистрирующая аппаратура, 4 – датчики давления, 5 – фотодиоды.



**Рис. 11.** Диаграммы расстояние–время для опытов с распространением детонации в смеси 33.8%  $H_2$  + воздух при одинаковых начальных условиях [5].



**Рис. 12.** Диаграммы расстояние–время для ударной волны (а) и фронта реакции (б) в смеси 33.8%  $H_2$  + воздух в отсутствие (1) и в присутствии 2 (2) и 2.2 об. % (3) ингибитора (изобутена) [5].



**Рис. 13.** Диаграммы расстояние–время для ударной волны (а) и фронта реакции (б) в смеси 45%  $H_2$  + воздух в отсутствие (1) и в присутствии 2.5 об. % ингибиторов – пропена (2) и изобутена (3) [5].

расстоянии 2.0–2.5 м от места стыковки иницирующей секции и детонационной трубы. Результаты четырех опытов с детонацией при одинаковых начальных условиях в виде диаграммы “расстояние от начала детонационной трубы–время” представлены на рис. 11.

Видна хорошая воспроизводимость опытов. В экспериментах с детонацией сигналы давления и свечения, регистрируемые в одном и том же сечении, отклонялись от нулевой линии одновременно. В дополнение к скорости распространения волны этот факт рассматривали как подтверждение того, что регистрируемый волновой процесс есть ни что иное как детонация.

В качестве ингибиторов самовоспламенения в опытах [5] использовали изобутен и пропен. При добавлении 3 об. % и более ингибитора в смесь 33.8%  $H_2$  + воздух детонация в трубе при прочих равных условиях не распространялась: фронт реакции прогрессирующе отставал от ударной волны. Этот факт нельзя объяснить влиянием разбавления смеси. Специальные опыты показали, что для подавления детонации требуются значительно большие количества инертного разбавителя.

При уменьшении содержания ингибитора в водородно-воздушной смеси разрушение детонации наблюдалось дальше от начала трубы. Например, при введении 2.2 об. % изобутена разрушение детонации регистрировалось лишь на расстоянии 8 м от начала трубы (рис. 12). До этого места скорость детонационной волны была практически постоянной и близкой к скорости детонации в смеси без ингибитора. К концу этого участка наблюдалось малозаметное, но быстро возрастающее отставание фронта реакции от ударной волны, которая также начинала замедляться, — детонация распадавалась.

В смеси с 2 об. % изобутена скорость детонационной волны практически не отличалась от скорости в смеси без ингибитора вплоть до расстояния 12 м от начала трубы, после чего отставание фронта реакции от ударной волны становилось заметным, однако детонация еще не распадавалась.

Сравнить эффективности изобутена и пропена как ингибиторов детонации можно по данным, представленным на рис. 13. Видно, что в присутствии изобутена детонация разрушается раньше и более резко, чем при такой же добавке пропена. Расчеты по схеме, представленной в разд. 2.3, для смеси 45%  $H_2$  + воздух с добавкой 2.5 об. %  $C_3H_6$  показали, что в такой смеси стационарное распространение детонации возможно при  $d < 60$  мм. Тот факт, что в экспериментах детонация распадавалась в трубе диаметром 101 мм, по-видимому, связан с приближенным характером модели, в частности, с тем, что в кинетической схеме учитывались не все реакции с участием  $C_3H_6$ .

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено математическое моделирование химического ингибирования детонации водородно-воздушных смесей. Показано, что одномерная модель детонации позволяет с учетом разветвленно-цепного механизма горения водорода описать основные закономерности влияния ингибиторов на детонацию. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными и показывают, что при ингибировании сужаются концентрационные пределы детонации и увеличивается предельный диаметр трубы, в которой еще возможно распространение детонации. Показано, что ингибитор подавляет детонацию не смотря на то, что появятся экзотермические стадии и протекают дополнительные реакции окисления водорода. Вместе с тем наблюдается торможение процесса, проявляющееся в увеличении периода задержки самовоспламенения и в уменьшении концентрации атомарного водорода — главного активного носителя разветвленно-цепной реакции. Действие ингибитора во многом определяется спецификой зависимости скорости разветвленно-цепных реакций от температуры, коренным образом отличающейся от закона Аррениуса.

Работа выполнена при частичной поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект 08-08-00068), Программой Президиума РАН № 11 и в рамках Государственных контрактов № П502 и № 02.516.12.6026.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
2. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
3. Азатян В.В., Набоко И.М., Петухов В.А. и др. // ДАН. 2004. Т. 394. № 1. С. 61.
4. Азатян В.В., Павлов В.А., Шаталов О.П. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 6. С. 835.
5. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гордолова И.С. и др. // ДАН. 2007. Т. 415. № 2. С. 4.
6. Агафонов Г.Л., Фролов С.М. // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30. № 1. С. 92.
7. Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. Вып. 5. С. 542.
8. Зельдович Я.Б., Компанеев А.С. Теория детонации. М.: Гостехтеориздат, 1955.
9. Зельдович Я.Б., Гельфанд Б.Е., Фролов С.М., Каздан Я.М. // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23. № 3. С. 103.
10. Рид П., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
11. McBride B.J., Zehe M.J., Sanford G. NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species. Glenn Research Center, Cleveland, Ohio. 2002. P. 273.

12. *Fish A.* // Proc. Intern. Oxidation Symp. Stanford Research Institute. 1967. V. 1. P. 431.
13. *Лордкипанидзе Д.Н., Азатян В.В., Дзоценидзе З.Г., Мусеридзе М.Д.* // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15. № 1. С. 73.
14. *Denisov E.T., Azatyan V.V.* Inhibition of chain reactions. London: Gordon Breach Science Publ., 2000.
15. *Азатян В.В., Гаганидзе К.И., Колесников С.А., Трубников Г.Р.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 22. № 1. С. 244.
16. *Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.* Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984.
17. *Shikauchi T., Fukutani S., Kuniyoshi N.* // Nihon Kikai J. 1999. V. 4. P. 345.
18. *Pawel D., Vasatko H., Wagner H. Gg.* Report AF EOAR 67-49. Inst. für Physikalische Chemie, Gottingen.
19. *Knystautas R., Guirao C. et al.* // Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonations / Ed. Bowen J.R., Manson N., Oppenheim A.K., Soloukhin R.I. N.Y.: AIAA Inc., 1984. V. 94. P. 23.