

ИНИЦИИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

А. И. Пушкарев, Г. Е. Ремнев

ГНУ НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете, 634050 Томск
aipush@mail.ru

Приведены результаты экспериментального исследования инициирования воспламенения смеси водорода и кислорода импульсным электронным пучком. Показано, что импульсное возбуждение газовой смеси электронным пучком позволяет сместить первый предел воспламенения в область температур ниже $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении смеси $100 \div 120$ Торр. Температурное смещение первого предела воспламенения при импульсном радиолизе значительно превосходит значения, полученные другими авторами при численном моделировании импульсного радиолиза стехиометрической смеси кислорода с водородом.

Ключевые слова: смесь кислорода и водорода, импульсный электронный пучок, предел воспламенения.

ВВЕДЕНИЕ

В современном химическом производстве для преодоления энергетического барьера химической реакции в основном используют термический нагрев исходных реагентов. Этот способ очень прост, но весьма энергоемок. Решение проблем энергосбережения требует поиска альтернативных путей. Снижение энергетического барьера реакции достигается также при участии в реакции свободных радикалов, атомов и возбужденных молекул [1], которые эффективно нарабатываются в газовых разрядах [2]. Как показал анализ экспериментальных и теоретических исследований, эффективным источником радикалов и свободных атомов являются также разветвленные цепные реакции. В цепной реакции окисления водорода концентрация радикалов OH и атомов водорода превышает термодинамически равновесную в десятки и сотни тысяч раз [3, 4].

Существенным недостатком (для технологического применения) цепной реакции окисления водорода является высокая температура воспламенения, превышающая $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для смещения температуры воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в область низких температур в работе [5] предложено использовать импульсное лазерное возбуждение смеси газов. Из результатов численного анализа следует, что при лазерном возбуждении молекул кислорода ($\lambda = 762\text{ нм}$, $\tau = 1\text{ мс}$) с поглощенной дозой $D = 260\text{ кГр}$ ($0,082\text{ эВ/молекула}$) при давлении $p = 100$ Торр температура самовоспламенения сме-

си снижается до $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. В работе [6] теоретически установлено, что при инициировании воспламенения водородно-воздушной смеси импульсным сильноточным разрядом при энерговкладе 810 кГр ($0,1\text{ Дж/см}^3$, $p = 100$ Торр) предел воспламенения можно понизить на $300 \div 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (начальная температура $530 \div 2230\text{ }^{\circ}\text{C}$). В работе [7] теоретически исследовалось поведение водородно-воздушной смеси при воздействии на нее непрерывного ионизирующего излучения. Показано, что при нормальных условиях ($p_0 = 760$ Торр, $T_0 = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) воспламенение стехиометрической смеси начинается при интенсивности облучения выше $0,1\text{ кГр/с}$.

В работе [8] численно изучалось влияние начальной концентрации свободных радикалов и скорости радиолиза молекулярного водорода и кислорода на смещение пределов воспламенения стехиометрической водородно-кислородной газовой смеси. Рассчитаны значения минимальной начальной концентрации (импульсный радиолиз) и минимальной скорости генерации (непрерывный радиолиз) атомов водорода и кислорода, с которых начинается уменьшение температуры воспламенения газовой смеси. Показано, что наиболее чувствительной к скорости радиолиза молекулярного водорода и кислорода является температура воспламенения в области первого и второго пределов. Заметное смещение пределов воспламенения при импульсном радиолизе начинается при начальной мольной доле атомов водорода в смеси $[\text{H}]_0 > 10^{-4}$. Расчеты пределов

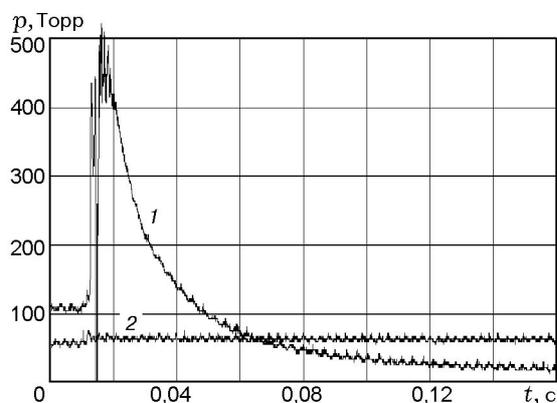


Рис. 1. Изменение давления в реакторе, заполненном стехиометрической смесью кислорода и водорода, после инжекции импульсного электронного пучка при воспламенении смеси (1) и отсутствии воспламенения (2)

воспламенения при $[H]_0 = 0,002$ показали, что температура воспламенения в области первого предела должна уменьшиться на $100 \div 140$ °С.

Экспериментальных исследований влияния импульсного радиолиза на смещение пределов воспламенения смеси $2H_2 + O_2$, судя по обзору литературы, не проводилось. Цель представленной работы — экспериментальное исследование влияния импульсного электронного пучка на воспламенение стехиометрической смеси кислорода и водорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Эксперименты проводились на сильноточном электронном ускорителе ТЭУ-500 [9]. Параметры электронного пучка: энергия электронов $450 \div 500$ кэВ, длительность импульса на полувывоте 60 нс, энергия в импульсе до 200 Дж, диаметр пучка 5 см. Электронный пучок инжектировался в замкнутый реактор — цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 9 см и объемом 1,6 л. Давление в реакторе контролировали малоинерционным датчиком давления [10].

Изменение давления в реакторе после ввода пучка электронов показано на рис. 1. Начальная температура газовой смеси $T_0 = 30$ °С. При начальном давлении в реакторе 110 Торр (кривая 1) воздействие электронного пучка инициирует цепную реакцию окисления, которая сопровождается выделением энергии и на-

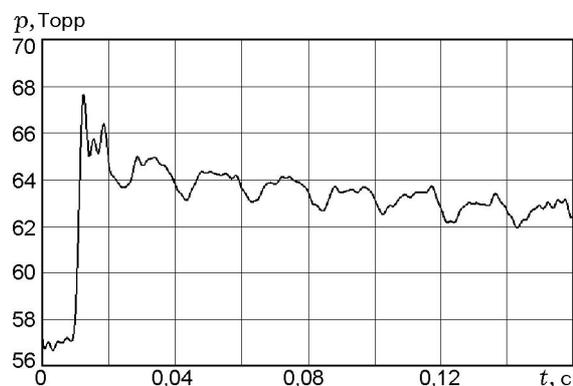


Рис. 2. Изменение давления в реакторе, заполненном стехиометрической смесью кислорода и водорода, после инжекции импульсного электронного пучка при отсутствии воспламенения

гревом газа, что вызывает рост давления в замкнутом реакторе. При полном выгорании стехиометрической смеси водорода с кислородом в замкнутом реакторе из трех молекул исходной газовой смеси водорода с кислородом образуются две молекулы воды ($2H_2 + O_2 = 2H_2O$), что должно привести (после охлаждения) к уменьшению давления в 1,5 раза. В экспериментах (см. кривую 1 на рис. 1) при инициировании воспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом импульсным электронным пучком в замкнутом реакторе давление снижалось более чем в 6 раз. Это может быть обусловлено конденсацией молекул воды, аналогично процессам генерации аэрозоля из насыщенных паров органических соединений в плазме коронно-стримерного разряда [11, 12].

Если при инжекции электронного пучка в газовой смеси не происходит химических реакций, то вся энергия электронного пучка, поглощенная газом, расходуется на его нагрев. По изменению давления в реакторе можно оценить энергию пучка электронов, поглощенную газом. На рис. 2 более подробно, чем на рис. 1 (см. кривую 2), показано изменение давления в реакторе после ввода электронного пучка в случае отсутствия воспламенения. Видно, что после резкого увеличения давления уменьшение его в реакторе из-за охлаждения газа происходит медленно и быстродействия датчика давления достаточно для регистрации полного изменения давления в реакторе.

Для смеси $2H_2 + O_2$ при инжекции электронного пучка в реактор объемом 1,6 л при от-

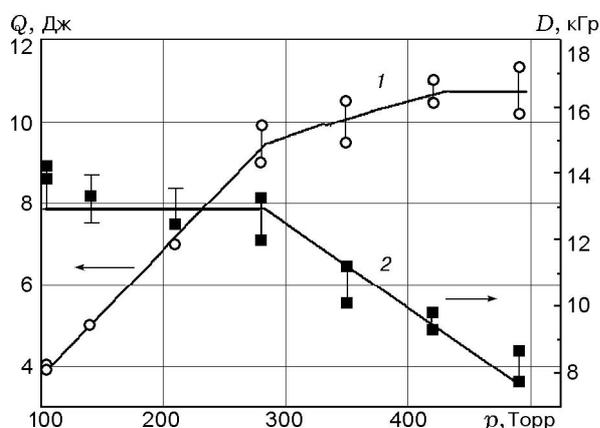


Рис. 3. Зависимость полной энергии электронного пучка, поглощенной азотом (1), и поглощенной дозы (2) от давления в реакторе

сутствии воспламенения (начальное давление газовой смеси $p_0 = 57$ Торр, $T_0 = 30$ °С) скачок давления равен 8 Торр (см. рис. 2). Этому изменению давления соответствует диссипация 6,5 Дж энергии электронного пучка. Масса газовой смеси в реакторе при этом 0,057 г. Тогда поглощенная доза электронного пучка (отношение поглощенной энергии к массе газа в реакторе) составит $D = 114$ кДж/кг или 114 кГр. Эта верхняя граница величины поглощенной дозы, так как если электронный пучок инициирует реакцию окисления части водорода в смеси, то энергия этой экзотермической реакции даст вклад в нагрев смеси газов в реакторе.

При постоянной плотности электронного пучка на входе реактора поглощенная доза не зависит от давления смеси газов в реакторе (в области низких давлений). Это обусловлено тем, что при низких давлениях значительная часть электронов пучка проходит через весь реактор без рассеяния на молекулах газа. При повышении давления в реакторе доля энергии электронов пучка, поглощенной в газе, увеличивается. Но поглощенная доза остается постоянной [13]. Поэтому при инициировании воспламенения электронным пучком поглощенная доза также не превышает 114 кГр. Зависимость энергии, поглощенной в объеме реактора (заполненного азотом), от давления азота показана на рис. 3 (кривая 1).

Полученные значения поглощенной дозы в азоте близки к приведенным в других работах. Для ускорителя «Терек-1Р» (1,5 МэВ, 15 кА, 35 нс) $D = 10,2$ кГр ($3 \cdot 10^{-3}$ эВ/молекула). Ис-

пользование магнитной «пробки» в конце реактора позволило повысить поглощенную дозу до 18 кГр [14]. На ускорителе, предназначенном для накачки мощных газовых лазеров (2 МэВ, 80 кА, 65 нс), получено $D = 18,5$ кГр [15].

Рассчитаем поглощенную дозу электронного пучка в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при $[\text{H}]_0 = 0,002$. При радиационном выходе атомов водорода, равном 14,2 на 100 эВ [8], для наработки в 1 моле (при нормальных условиях) $0,002N_A = 1,2 \times 10^{21}$ атомов водорода необходима энергия электронного пучка 1 352 Дж. Для массы газа одного моля 12,2 г поглощенная доза $D = 110$ кГр соответствует энергии, затраченной на разложение только молекул водорода. В смеси кислорода с водородом инжектируемый электронный пучок будет рассеиваться молекулами не только водорода, но и кислорода. Для оценки полной поглощенной дозы учтем, что потери энергии одного электрона с энергией 0,5 МэВ в водороде и кислороде равны соответственно 4,2 и 1,8 МэВ·см²·г⁻¹ [16]. Тогда для стехиометрической смеси кислорода и водорода потери энергии электрона с энергией 0,5 МэВ на 1 см пути за счет рассеяния на молекулах кислорода в 3,4 раза больше, чем при рассеянии на молекулах водорода (с учетом плотности компонентов газовой смеси). Поэтому для наработки относительной мольной доли атомов водорода $2 \cdot 10^{-3}$ в стехиометрической смеси водорода и кислорода необходима поглощенная доза электронов пучка $D \approx 480$ кГр.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Температурное смещение первого предела воспламенения значительно превосходит расчетные значения, приведенные в работе [8] при оценке (методом численного моделирования) влияния импульсного радиолитиза на смещение пределов воспламенения. При $[\text{H}]_0 = 0,002$ ($D = 480$ кГр) нижняя граница температуры воспламенения согласно расчетам [8] должна уменьшиться на $100 \div 140$ °С и составлять 300 °С. Выполненные экспериментальные исследования воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ импульсным электронным пучком показали, что при инъекции электронов ($D \leq 114$ кГр) смесь газов воспламеняется уже при комнатной температуре. Расхождение расчетных и экспериментальных данных может быть обусловлено различием материала реакционного сосу-

да. В работе [8] расчет выполнен для пирексового сферического сосуда диаметром 7,4 см. Наш реактор представляет собой цилиндрическую трубу из нержавеющей стали диаметром 9 см. Первый предел воспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в равновесных условиях определяется процессом обрыва цепей на стенках реактора (коэффициентом аккомодации материала стенки) [4]. Для пирекса коэффициент аккомодации ($1 \cdot 10^{-4}$) почти в 10 раз меньше, чем для нержавеющей стали [2]. Поэтому при возбуждении кислородно-водородной смеси электронным пучком воспламенение в реакторе из нержавеющей стали должно происходить при более высокой относительной концентрации атомов водорода, чем в реакторе из пирекса, и соответственно при более высокой поглощенной дозе, чем рассчитано в работе [8].

Возможная причина воспламенения смеси кислорода с водородом при воздействии импульсным электронным пучком — локальное зажигание в области развития неустойчивости пучка (пинчевание пучка и др.). Диссипация энергии электронного пучка в локальной области смеси газов при этом вызовет термическое зажигание, а затем распространение фронта пламени по всему объему реактора. Для зажигания смеси кислорода и водорода при $p_0 = 110$ Торр необходимо нагреть смесь газов до температуры выше 500°C [8]. Оценим массу газовой смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, которую может нагреть электронный пучок до температуры 500°C . В наших экспериментах в газовой смеси поглощается 6,5 Дж энергии электронного пучка, этого достаточно для нагрева $4,5 \cdot 10^{-4}$ молей стехиометрической смеси кислорода и водорода (или 10 см^3). Минимальная скорость распространения фронта пламени соответствует зажиганию смеси на оси реактора. Тогда вся газовая смесь выгорит за минимальное время. При длине реактора 25 см объем 10 см^3 соответствует диаметру области зажигания 7 мм. В экспериментах диаметр электронного пучка вдоль реактора измеряли по отпечатку на термочувствительной бумаге. При изменении давления газа в реакторе в диапазоне $10 \div 1000$ Торр диаметр пучка менялся незначительно и составлял 5 мм по всей длине реактора. Поэтому локальное зажигание смеси кислорода и водорода в наших условиях маловероятно.

Оценим скорость горения стехиометрической смеси кислорода и водорода. Допустим, что зажигание смеси газов происходит на оси

реактора и диаметр канала зажигания значительно меньше внутреннего диаметра реактора. Тогда среднюю скорость фронта пламени, который распространяется по радиусу, можно оценить как отношение радиуса реактора к длительности фронта скачка давления в реакторе. Экспериментально нами получено, что длительность фронта роста давления в реакторе составляла $1 \div 1,2$ мс и слабо зависела от исходного давления в реакторе. Тогда для используемого реактора (внутренний диаметр 9 см) при условии зажигания смеси газов по оси реактора скорость распространения фронта пламени в радиальном направлении должна превышать 40 м/с. В случае распространения пламени вдоль реактора скорость горения должна превышать 125 м/с (длина реактора 25 см, зажигание в центре).

Нормальная скорость фронта пламени в ламинарном потоке стехиометрической смеси кислорода и водорода при $p_0 = 760$ Торр и $T_0 = 20^\circ\text{C}$ составляет 8,8 м/с [17]. Нормальная скорость фронта пламени зависит от давления по закону [18]

$$v(p) = v_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^m,$$

где v_0 — нормальная скорость горения при давлении p_0 .

Для быстро горящих смесей $m > 0,25$ при $v > 8$ м/с. С учетом этого нормальная скорость фронта пламени стехиометрической смеси кислорода и водорода при $p_0 = 110$ Торр не будет превышать 5,4 м/с. Если горение смеси газов в реакторе при инжекции импульсного электронного пучка инициируется локальным зажиганием, то скорость фронта пламени должна превышать нормальную скорость горения в $7 \div 23$ раза, что маловероятно даже при учете движения газа перед фронтом пламени из-за термического расширения. Кроме того, локальное повышение давления в замкнутом реакторе должно вызвать формирование стоячих звуковых волн, которые мы регистрировали при инжекции импульсного электронного пучка в реактор с инертным газом [10, 13]. Во всех экспериментах по инициированию воспламенения смеси кислорода и водорода импульсным электронным пучком стоячих звуковых волн в реакторе не зарегистрировано. Поэтому маловероятно окисление водорода в реакторе при воздействии импульсного электронного пучка путем распространения пламени от локальной области зажигания по объему реактора.

Полученные скорости горения значительно меньше скорости детонации в стехиометрической смеси кислорода и водорода (2,8 км/с при атмосферном давлении [17]), поэтому экспериментально регистрируемая скорость увеличения давления в реакторе не может быть объяснена развитием детонации при горении водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные экспериментальные исследования подтвердили основной вывод теоретического анализа: импульсное воздействие электронным пучком приводит к значительному снижению предела воспламенения смеси кислорода с водородом. Но рассчитанные значения поглощенной дозы импульсного электронного пучка, требуемые для смещения пределов воспламенения в область низких температур, существенно превосходят экспериментально измеренные значения.

Использование импульсного электронного пучка для инициирования воспламенения смеси кислорода с водородом позволяет создать уникальные условия для исследования процессов зарождения, развития и обрыва процесса горения. Это обусловлено тем, что длительность воздействия электронного пучка значительно меньше периода индукции, а изменение давления в исходной смеси не влияет на поглощенную дозу (в области низких давлений) при постоянной плотности электронного пучка. Кроме того, в отличие от способа изменения условий зарождения цепи путем ввода атомарного водорода в объем реактора, инициирование воспламенения кислородно-водородной смеси импульсным электронным пучком позволяет обеспечить высокую однородность начальной концентрации атомов и радикалов в объеме реактора (идеальное перемешивание).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981.
2. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984.
3. Семенов Н. Н., Шилов А. Е. О роли возбужденных частиц в разветвленных цепных реакциях // Кинетика и катализ. 1965. Т. 4, вып. 1. С. 3–16.
4. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. М.: Изд-во АН СССР, 1949.
5. Старик А. М., Титова Н. С. О кинетических механизмах инициирования горения водородно-кислородных смесей при возбуждении электронных степеней свободы молекулярного кислорода лазерным излучением // Журн. техн. физики. 2003. Т. 73, вып. 3. С. 59–68.
6. Стариковский А. Ю. Инициирование воспламенения при воздействии на газ импульсного сильноточного разряда // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 6. С. 12–19.
7. Герасимов Г. Я. Воспламенение водородно-воздушной смеси под действием ионизирующего излучения // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36, № 6. С. 408–412.
8. Селезнев А. А., Алейников А. Ю., Ярошенко В. В. Влияние радиолитического смещения пределов воспламенения водород-кислородной газовой смеси // Хим. физика. 1999. Т. 18, № 5. С. 65–71.
9. Ремнев Г. Е., Фурман Э. Г., Пушкарев А. И. и др. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 3. С. 130–134.
10. Пушкарев А. И., Пушкарев М. А., Ремнев Г. Е. Исследование звуковых волн, генерируемых при поглощении импульсного электронного пучка в газе // Акуст. журн. 2002. Т. 48, № 2. С. 260–265.
11. Бугаев С. П., Козлов В. С., Козырев А. В. и др. Использование наносекундного коронного разряда для генерации микродисперсного аэрозоля из паров органических соединений // Оптика атмосферы и океана. 1999. Т. 12, № 8. С. 736–743.
12. Козырев А. В., Ситников А. Г. Формирование неравновесного аэрозоля в плазме коронно-стримерного разряда // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Материалы VI Всерос. (междунар.) конф. М.: МИФИ, 2002.
13. Пушкарев А. И., Пушкарев М. А., Жуков Л. Л., Суслов А. И. Измерение диссипации энергии электронного пучка в плотном газе малоинерционным дифференциальным датчиком давления // Изв. вузов. Физика. 2001. № 7. С. 93–97.
14. Бондарь Ю. Ф., Заворотный С. И., Ипатов А. Л. и др. Исследование транспортировки релятивистского электронного пучка в плотном газе // Физика плазмы. 1982. Т. 8, вып. 6. С. 1192–1198.
15. Абрамян Е. А., Альтеркоп Б. А., Кулешов Г. Д. Интенсивные электронные пучки. Физика. Техника. Применение. М.: Энергоатомиздат, 1984.
16. Комар А. П., Круглов С. П., Лопатин И. В. Измерение полной энергии пучков

- тормозного излучения от электронных ускорителей. Л.: Наука, 1972.
17. **Льюис Б., Эльбе Г.** Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
18. **Щетинков Е. С.** Физика горения газов. М.: Наука, 1965.

*Поступила в редакцию 2/X 2003 г.,
в окончательном варианте — 13/X 2004 г.*
