

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

А. И. Пушкарев, Г. Е. Ремнев

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

Представлены результаты экспериментального исследования кинетики процесса окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом при инициировании воспламенения импульсным электронным пучком в замкнутом стальном реакторе. Показано, что характер процесса колебательный и похож на режим холодных пламен при окислении углеводородов. Выполнен анализ возможных механизмов автоколебаний процесса окисления водорода. Показано, что колебания давления в реакторе не могут быть связаны с формированием стоячих акустических волн. Наиболее вероятная причина — неизотермический характер протекающего цепного процесса и нарушение условий развития цепи с ростом температуры.

Ключевые слова: смесь кислорода и водорода, импульсный электронный пучок, кинетика процесса окисления.

### ВВЕДЕНИЕ

Многие химические процессы протекают в несколько стадий, и при существовании обратной связи между ними (автокатализ, автоингибирование) возможен автоколебательный режим процесса. Хорошо изучены автоколебательные химические реакции — окисление броммалоновой кислоты броматом в водном растворе, окисление углеводородов в газовой фазе [1, 2].

При исследовании окисления углеводородов в газовой фазе было обнаружено явление вспышек холодного пламени [2, 3]. В ходе реакции на плавный рост давления в определенные моменты времени накладываются резкие пики, обусловленные повышением температуры в момент вспышки холодного пламени. Холодно-пламенные процессы, накладываясь на реакцию медленного окисления, на короткий промежуток времени нарушают плавный ход этой реакции. Не исключена возможность, что явление холодного пламени связано со «вспышкой разветвлений», быстро затухающих вследствие расходования тех или иных веществ, накапливающихся в зоне реакции при появлении холодного пламени.

Возникновение автоколебаний возможно также при развитии цепного процесса в неизотермических условиях с отрицательным температурным коэффициентом реакций продолжения цепи. В работе [4] для нестационарно протекающей цепной реакции разработана теория

цепочно-теплового взрыва, термокинетических автоколебаний и других термокинетических явлений для цепных реакций любой сложности.

При проведении экспериментальных исследований процесса газофазного окисления водорода [3, 5] ранее не было обнаружено автоколебательных процессов. Это может быть связано с тем, что важным условием экспериментального наблюдения колебательного характера развития процесса является однородность условий во всем объеме реактора, так как при неоднородном воспламенении и горении смеси давление в реакторе (или другой интегральный параметр) будет давать осредненную картину развития процесса. Возбуждение газовой смеси кислорода с водородом импульсным электронным пучком позволяет создать уникальные условия для изучения процесса горения. Длительность воздействия (60 нс) значительно меньше периода индукции, а незначительное поглощение энергии пучка молекулами смеси (не более 10 %) позволяет обеспечить однородное возбуждение. Кроме того, возбуждение электронным ударом позволяет значительно снизить температуру воспламенения и проводить исследования с газовой смесью, однородной по составу во всем объеме реактора (идеальное перемешивание).

Целью представленной работы является исследование кинетики воспламенения стехиометрической кислородно-водородной смеси импульсным электронным пучком.

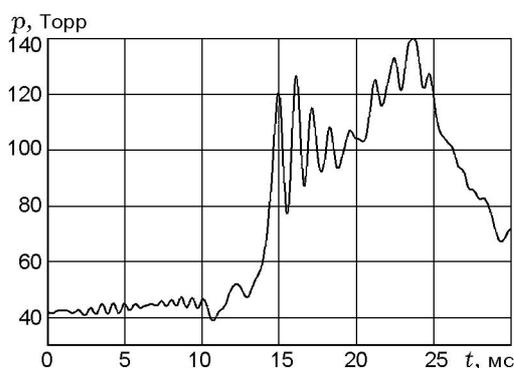


Рис. 1. Изменение давления в замкнутом реакторе объемом 1.6 л, заполненном стехиометрической смесью кислорода с водородом, после инъекции электронного пучка ( $p_0 = 42$  Торр)

## 1. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Выполненные исследования процесса окисления водорода при возбуждении стехиометрической смеси кислорода и водорода импульсным электронным пучком показали, что в этих условиях процесс горения водорода имеет ряд особенностей. Воспламенение смеси происходит при комнатной температуре, что указывает на значительное смещение первого предела воспламенения [6]. Кроме того, процесс горения носит колебательный характер. На рис. 1 показана характерная временная зависимость давления в замкнутом реакторе, заполненном газовой смесью  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , после инъекции импульсного электронного пучка. Источник электронов — импульсный электронный ускоритель ТЭУ-500 [7]. Параметры электронного пучка: кинетическая энергия электронов 450 кэВ, длительность импульса на полувысоте 60 нс, полная энергия в импульсе до 200 Дж, диаметр пучка 5 см. Электронный пучок инжестировался с торца в замкнутый реактор — цилиндр из нержавеющей стали с внутренним диаметром 9 см и объемом 1.6 л. Давление в реакторе контролировали малоинерционным дифференциальным датчиком давления [8].

Колебательный характер изменения давления в реакторе при окислении водорода наблюдался при разных исходных давлениях стехиометрической смеси кислорода и водорода (рис. 2).

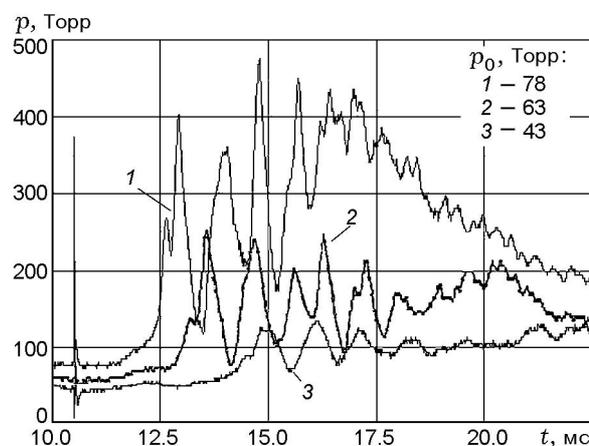


Рис. 2. Изменение давления в реакторе объемом 1.6 л после инъекции электронного пучка при разных исходных давлениях смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$

## 2. АНАЛИЗ ЗВУКОВЫХ ВОЛН

Возможная причина колебательного изменения давления в замкнутом реакторе при горении кислородно-водородной смеси — формирование стоячих акустических волн при импульсном выделении энергии. В работе [8] показано, что неоднородный нагрев газа импульсным электронным пучком инициирует образование акустических колебаний. Частота стоячих звуковых волн в замкнутом реакторе, заполненном смесью газов, равна (основной тон) [8]

$$f_{\text{ЗВ}} = \frac{\sqrt{RT} \sqrt{\sum_i \gamma_i p_i}}{2l \sqrt{\sum_i \mu_i p_i}},$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура,  $\gamma_i$ ,  $\mu_i$  и  $p_i$  — соответственно показатель адиабаты, молярная масса и парциальное давление  $i$ -го компонента газовой смеси,  $l$  — длина реактора. Для стехиометрической смеси кислорода с водородом в реакторе длиной 23 см частота продольных звуковых волн равна 1170 Гц. В отсутствие фазовых переходов (конденсации паров воды) в газовой смеси частота звуковых волн не будет меняться [8]. Средняя частота, определенная по спектру частот, полученного фурье-преобразованием изменения давления в реакторе при окислении водорода (в области колебаний — см. рис. 1), составила 950 Гц, что ниже расчетных значений.

Кроме того, выполненные эксперименты показали, что при увеличении длины реакто-

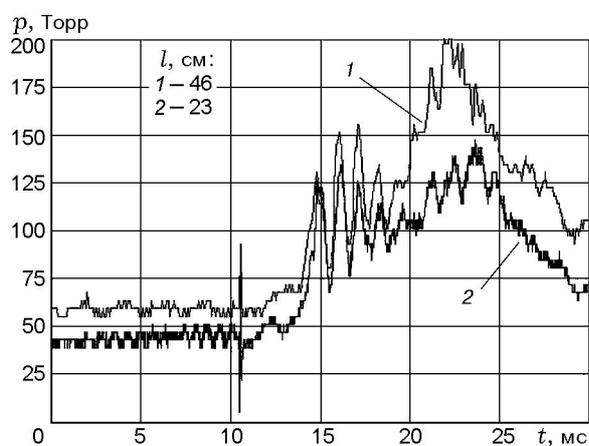


Рис. 3. Изменение давления при воспламенении стехиометрической смеси кислорода и водорода в реакторах разной длины

ра частота этих колебаний не меняется, в то время как частота акустических волн должна уменьшиться. На рис. 3 показаны изменения давления в реакторах разной длины.

Следовательно, колебательный характер изменения давления в замкнутом реакторе, заполненном смесью  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , после инъекции импульсного электронного пучка не связан с формированием стоячих звуковых волн в реакторе.

### 3. РАСЧЕТ ВТОРОГО ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Воспламенение кислородно-водородной смеси при воздействии импульсным электронным пучком происходит неизотермически, поэтому с ростом температуры в реакторе условия развития цепного процесса окисления водорода могут нарушиться. Не рассматривая конкретного механизма обрыва цепи с ростом температуры и давления в реакторе, допустим, что каждой первой точке перегиба соответствуют условия горения смеси водорода с кислородом на втором пределе воспламенения [3–5]. Вторая и следующие точки перегиба также будут соответствовать горению на втором пределе, но при этом необходимо учитывать ингибирующее влияние молекул воды.

Из уравнения состояния идеального газа для каждой точки перегиба рассчитаем температуру в реакторе по формуле

$$T_1 = T_0 + \frac{T_0}{p_0}(p_1 - p_0),$$

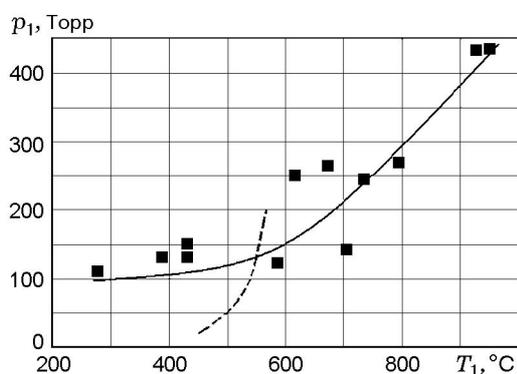


Рис. 4. Зависимость давления в реакторе от температуры для первой точки перегиба:

штриховая кривая — второй предел воспламенения для стехиометрической смеси кислорода и водорода [2]

где  $T_0$  и  $p_0$  — соответственно температура и давление смеси в реакторе перед инъекцией пучка,  $p_1$  — давление в реакторе, соответствующее первой точке перегиба. Зависимость  $p_1(T_1)$ , построенная при разных значениях  $p_0$  показана на рис. 4.

При использовании уравнения состояния идеального газа для расчета температуры в первой точке перегиба необходимо учитывать уменьшение числа молекул в замкнутом реакторе из-за протекания химической реакции окисления. Оценим, какая часть молекул водорода успела окислиться к моменту первого срыва процесса окисления. При условии, что нагрев газа в реакторе происходит адиабатически, энергия экзотермической реакции окисления расходуется только на нагрев образовавшихся паров воды и оставшихся молекул водорода и кислорода. Тогда для условий экспериментов, соответствующих рис. 1 ( $p_0 = 42$  Торр,  $p_1 = 120$  Торр), масса молекул воды, образовавшихся к моменту первого перегиба, не превышает 6.3 % исходной массы газов в реакторе. Поэтому при проведении оценочных расчетов погрешностью из-за химических превращений в реакторе при расчете температуры по уравнению состояния можно пренебречь.

Значения термодинамических параметров (температуры и давления) в реакторе, соответствующие первому срыву цепного процесса окисления водорода, отличаются от значений второго предела воспламенения (штриховая кривая рис. 4), полученных при анализе процессов окисления водорода в стехиометрической смеси с кислородом [1]. Это может быть

обусловлено изменением условий обрыва цепного процесса окисления водорода при воздействии импульсного электронного пучка. Но общий характер зависимости давления от температуры в первой точке перегиба аналогичен зависимости второго предела воспламенения, полученной для сферического сосуда диаметром 7.4 см, покрытого хлористым калием [3, 5].

### ВЫВОДЫ

Анализ возможных механизмов автоколебаний процесса окисления водорода в стехиометрической газовой смеси с кислородом при возбуждении импульсным электронным пучком показал, что колебания давления обусловлены неизотермическим характером протекающего цепного процесса и нарушением условий развития цепи с ростом температуры. Моделирование процесса воспламенения и дальнейшие экспериментальные исследования (эмиссионные спектры, влияние парциального давления кислорода и водорода в смеси, влияние добавок инертных и активных газов и др.) помогут выявить конкретные химические реакции, вызывающие обрыв воспламенения и колебательный характер окисления водорода. Обнаруженный эффект позволяет при использовании цепной реакции окисления водорода в технологическом процессе значительно снизить требования к механической прочности плазмохимического реактора.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.** Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
2. **Денисов Е. Т.** Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1988.
3. **Льюис Б., Эльбе Г.** Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
4. **Полуэктв В. А.** Теория теплового взрыва, термокинетических автоколебаний и других термокинетических явлений для длинноцепочных реакций // Хим. физика. 1999. Т. 18, № 5. С. 72–83.
5. **Налбандян А. Б., Воеводский В. В.** Механизм окисления и горения водорода. М.: АН СССР, 1949.
6. **Пушкарев А. И., Ремнев Г. Е.** Иницирование окисления водорода импульсным электронным пучком // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 3. С. 46–51.
7. **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.
8. **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.

*Поступила в редакцию 2/X 2003 г.,  
в окончательном варианте — 21/XII 2004 г.*