

ЦЕПНОЙ ВЗРЫВ В ОКИСЛЕНИИ ВОДОРОДА ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ ВЫГОРАНИЯ

В. И. Бабушок, В. А. Бунев, В. С. Бабкин
Л. А. Ловачев

(Новосибирск, Москва)

Анализ роли положительного взаимодействия цепей при изотермическом окислении водорода проводился в работах [1—6], где предполагалось, что после начального разгона наступает относительно короткий период быстрого возрастания концентрации активных центров, сопровождающийся почти полным окислением водорода (взрыв или вспышка). Считалось, что вспышка начинается тогда, когда концентрации водорода и кислорода мало отличаются от исходных, а количество образовавшейся воды не превышает нескольких процентов от ее конечной концентрации при полном сгорании. В соответствии с этим считалось, что если вспышка не возникает при малых концентрациях воды, то последующее окисление до полного выгорания продолжается в том же темпе (медленная реакция).

В настоящей статье рассматриваются случаи изотермического цепного взрыва при давлениях выше второго предела самовоспламенения. Явление взрыва, которое реализуется на глубоких степенях выгорания, было обнаружено при численном анализе схемы окисления водорода, включающей реакцию положительного взаимодействия цепей (см. таблицу).

Система кинетических уравнений для OH , H , O , HO_2 , H_2O_2 , H_2 , O_2 , H_2O решалась на ЭВЦМ по методу [7]. Интегрирование проводилось при следующих условиях: $p=1$ атм, температуры 700, 800, 840, 850, 855,

Номер реак-ции	Реакция	A_f	$E_{\text{кал}}$	A_b	$E_{\text{кал}}$	Источник
1	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2,24 \cdot 10^{13}$	5 240	$3 \cdot 10^{14}$	21 000	[7]
2	$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$	$1,55 \cdot 10^{14}$	16 730	$3 \cdot 10^{13}$	400	»
3	$\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	$2,46 \cdot 10^{13}$	9 840	$5,3 \cdot 10^{12}$	7 500	»
4	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$	$2 \cdot 10^{15}$	0	$9,45 \cdot 10^{15}$	49 200	»
5	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons 2\text{OH}$	$1,7 \cdot 10^{14}$	2 000	$1,17 \cdot 10^{13}$	39 400	»
6	$2\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$4,5 \cdot 10^{13}$	2 000	$8,7 \cdot 10^{13}$	18 460	»
7	$2\text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M}$	$3,6 \cdot 10^{15}$	0	$5,5 \cdot 10^{16}$	105 000	»
8	$2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M}$	$1,1 \cdot 10^{15}$	0	$1,5 \cdot 10^{17}$	120 000	»
9	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$4,7 \cdot 10^{16}$	0	$5,9 \cdot 10^{18}$	121 000	»
10	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	$2 \cdot 10^{11}$	0	$8,24 \cdot 10^{11}$	56 200	»
11	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$4,17 \cdot 10^{14}$	11 800	$1,48 \cdot 10^{14}$	28 300	»
12	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,48 \cdot 10^{14}$	28 300	$5,4 \cdot 10^{13}$	81 300	»
13	$2\text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$5 \cdot 10^{12}$	- 300	$7,4 \cdot 10^{18}$	51 500	»
14	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$7,95 \cdot 10^{12}$	1 600	$2,8 \cdot 10^{13}$	32 900	[7, 9]
15	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$4,17 \cdot 10^{14}$	9 000	$5,6 \cdot 10^{13}$	78 400	»
16	$2\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	$7,8 \cdot 10^{10}$	21 720	$2,52 \cdot 10^{12}$	39 000	[7]
17	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	10^{13}	0	0	0	[8]
18	$\text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H} + \text{M}$	$8 \cdot 10^{19}/T$	104 400	10^{16}	0	[9]
19	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3,5 \cdot 10^{13}$	0	0	0	»

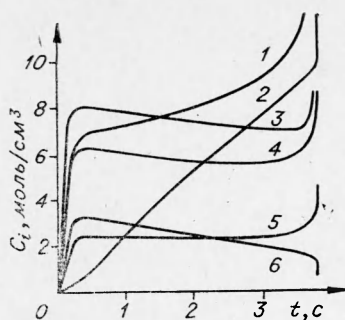


Рис. 1. Зависимость концентраций H, O, OH, HO₂, H₂O₂ и H₂O от времени, $p=1$ атм, $T=850^\circ\text{K}$.
 1 — [H] · 10¹²; 2 — [H₂O] · 10⁷; 3 — [HO₂] · 10¹¹; 4 — [O] · 10¹⁴; 5 — [OH] × 10¹⁴; 6 — [H₂O₂] · 10⁹.

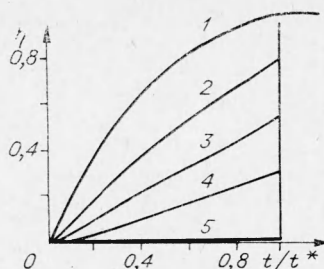


Рис. 2. Зависимость степени выгорания от относительного времени t/t^* .
 1 — $T=800^\circ\text{K}$, $t^*=233$ с; 2 — $T=840^\circ\text{K}$, $t^*=13,7$ с; 3 — $T=850^\circ\text{K}$, $t^*=3,77$ с; 4 — $T=855^\circ\text{K}$, $t^*=1,23$ с; 5 — $T=860^\circ\text{K}$, $t^*=9,35 \cdot 10^{-2}$ с.

860, 875, 900° K, смесь 70% водорода с воздухом. Считалось, что эффективность M одинакова для всех компонентов смеси. Выбранные условия по температуре и давлению соответствуют неравенству $K_4 M > 2K_2$.

Кинетические кривые для O, OH, H, HO₂, H₂O₂, H₂O при $T=850^\circ\text{K}$ приведены на рис. 1, из которого видно, что скорость образования воды резко возрастает в момент времени $t=3,78$ с при $\eta^* = (H_2O)^*/(H_2O)_{\text{кон}} = 0,55$ (здесь $(H_2O)^*$ — текущая концентрация воды, а $(H_2O)_{\text{кон}}$ — конечная при полном выгорании). В этот же момент времени увеличиваются концентрации OH, H, O и HO₂. Аналогичные данные получены и для остальных температур (рис. 2). Величина η^* растет при понижении температуры.

Явление цепного взрыва при глубоких степенях выгорания может быть проиллюстрировано на примере уравнения для одного активного центра [1]

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + \varphi \cdot n + bn^2, \quad (1)$$

где n_0 — скорость зарождения цепей; φ — фактор линейного разветвления или обрыва. При постоянных значениях n_0 , φ и b равенство $4n_0b = \varphi^2$ определяет границу цепного самовоспламенения.

Уравнение (1) можно записать в виде

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + \varphi' \cdot n, \quad (2)$$

где $\varphi' = \varphi + bn$ — фактор разветвления при наличии положительного взаимодействия цепей.

Если $\varphi < 0$, то φ' является знакопеременной величиной и при $4n_0b > \varphi^2$ нестационарный процесс можно разделить на два режима: первый из них осуществляется в условиях, когда $\varphi' < 0$, а второй — в условиях превышения скорости разветвления над скоростью обрыва ($\varphi' > 0$). Равенство $\varphi' = 0$ определяет момент в течении нестационарного процесса, когда возникают условия для цепного разветвленного взрыва. Смена знака φ' возможна благодаря тому, что по ходу реакции растет положительная величина bn . Из условия $\varphi' = 0$ следует существование некоторой критической концентрации $n^* = \frac{|\varphi|}{b}$, при которой процесс приобретает взрывной характер. Эта критическая концентрация достигается всегда только при $4n_0b > \varphi^2$, поскольку максимальная концентрация

активного центра для предельного стационарного решения (случай $4n_0b < \varphi^2$) равна $n_{\text{стан}}^{\text{max}} = \frac{|\varphi|}{2b}$.

В реальной схеме окисления водорода параметры n_0 , φ , b зависят от глубины превращения. Однако можно предположить, что двухстадийный характер сохранится и в этом случае. В схеме с реакциями линейного и квадратичного разветвления 2, 3, 5 и линейного обрыва 4 (см. таблицу) условие для развития цепного разветвленного взрыва наступит при

$$\varphi' = 2K_2(\text{O}_2) - K_4(\text{M})(\text{O}_2) + K_5(\text{HO}_2) = 0. \quad (3)$$

Последнее равенство определяет критическое отношение

$$\left[\frac{(\text{HO}_2)}{(\text{O}_2)} \right]^* = \frac{K_4 \text{M} - 2K_2}{K_5} \quad (4)$$

и критическую степень выгорания $\eta^* = \frac{(\text{H}_2\text{O})^*}{(\text{H}_2\text{O})_{\text{кон}}}$, при которой происходит смена сравнительно медленного режима реакции на быстрый режим цепного разветвленного взрыва. Из уравнения (4) следует, что в принципе η^* может иметь любое значение в зависимости от начального состава смеси, давления и температуры. Причем вспышку при больших η^* следует ожидать в богатых смесях при относительно низких температурах.

Необходимо отметить, что взаимодействие атома водорода с радикалом HO_2 приводит к разветвлению только в том случае, если константа скорости реакции 5 больше константы скорости реакции обрыва цепей 10. Если же вместо двух активных центров, вступающих в реакции 5 и 10, образуется менее двух радикалов, то взаимодействие атома водорода с радикалом HO_2 приводит к обрыву цепей. Данные по отношению констант K_{10} и K_5 немногочисленны. Согласно [10], при комнатной температуре $K_{10}/K_5 = 9$. При более высоких температурах пламени [11] $K_{10}/K_5 = 0,12$. Таким образом, можно считать, как это сделано в [7], что при температурах $\sim 1000^\circ \text{K}$ $K_{10} \ll K_5$.

Сравнение скоростей элементарных стадий показывает, что перед резким возрастанием скорости образования воды для концентрации атомов водорода уравнение (2) можно записать в виде

$$\frac{d(\text{H})}{dt} \simeq n_0 + [2K_2(\text{O}_2) + K_5(\text{HO}_2) - K_4(\text{M})(\text{O}_2)](\text{H}).$$

Для $T = 850^\circ \text{K}$ величина φ' обращается в нуль при $t = 3,7738$ с, а далее становится положительной (рис. 3). Видно, что требуется некоторое время для развития вспышки разветвлений после того как φ' сменит отрицательный знак на положительный. Этот период индукции τ_b при наличии значительной степени превращения целесообразно определить как интервал времени, в течение которого φ' изменяется от 0 до φ'_{max} . При $T = 850^\circ \text{K}$ $\tau_b = 2,5 \cdot 10^{-3}$ с.

Величина η^* увеличивается при понижении температуры, в то время как φ'_{max} уменьшается. Следовательно, существует минимальное значение T_{min} , при которой в течение всей реакции $\varphi' \leq 0$, и которая огра-

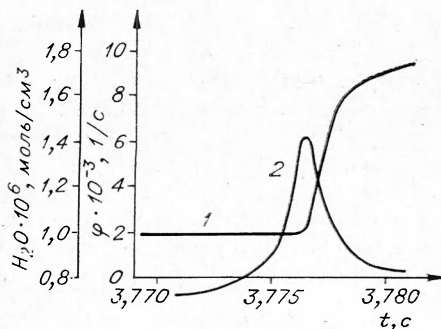


Рис. 3. Зависимость концентрации H_2O (1) и φ' (2) от времени, $p = 1$ атм, $T = 850^\circ \text{K}$.

ничивает снизу температурную область двухстадийного нестационарного процесса. Очевидно, что верхняя граница области, когда ϕ' всегда больше нуля, определяется условием $2K_2 = K_4M$. В рассматриваемом случае $T_{\max} = 907^\circ \text{K}$.

Из уравнения (4) следует, что в бедных смесях наблюдаемое явление вспышки при больших степенях выгорания не должно иметь места, поскольку при полном выгорании в смеси остается достаточно большое количество кислорода. Предельный состав, при котором явление вырождается, определяется также условием $\phi' \leq 0$ в течение всего процесса. Расчет, выполненный для смеси 20% водорода с воздухом при $T = 850^\circ \text{K}$ и $p = 1$ атм, показал, что в бедных смесях действительно отсутствует явление вспышки разветвлений при больших степенях выгорания: реакция идет без второй стадии и величина ϕ' отрицательна до конца реакции.

Условие (4) допускает возможность появления цепного взрыва при глубоких степенях выгорания при разных давлениях и разбавлениях смеси инертным газом. Разбавленные смеси, как известно, наиболее пригодны для проведения изотермического процесса, а, следовательно, и проверки выводов настоящего анализа.

Авторы выражают благодарность В. Т. Гонтковской и Ю. И. Кузнецову за помощь в проведении расчетов на ЭВМ и В. Н. Панфилову за обсуждение результатов работы.

*Поступила в редакцию
13/XI 1973*

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. A. C. Egerton, D. R. Warren. Proc. Roy. Soc., 1951, A 204, 465.
3. Р. Р. Болдуин, Р. В. Уокер. Сб. «Химическая кинетика и цепные реакции». М., «Наука», 1966.
4. D. R. Blackmore, G. O'donnell, R. F. Simmons. 10-th Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, (1965), pp. 303—310.
5. К. К. Foo, С. Н. Yang. Combustion and Flame, 1971, 17, 223.
6. Л. А. Ловачев, В. Т. Гонковская. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, стр. 638—641.
7. Л. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская, Н. И. Озерковская. Изд. АН СССР, серия хим., 1972, 9, 1920.
8. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. М., «Наука», 1969.
9. O. Brevig, F. Shahrokhi. AIAA, Paper, № 71—5, Publication of the American Institute of Aeronautics and Astronautics, New York, 1971.
10. А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская, В. А. Тальрозе. Кинетика и катализ, 1969, 10, 701.
11. P. L. Stephenson, R. G. Taylor. Combustion and Flame, 1973, 20, 2, 231.