

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. Hlavaček, M. Kubicek. Chem. Eng. Sci., 1970, 25, 10.
2. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. ПМТФ, 1964, 3.
3. А. А. Бутаков, Э. И. Максимов. Докл. АН СССР, 1973, 209, 3.
4. Р. М. Зайдель, Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1962, 4.
5. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 1.
6. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 3.
7. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова. ЖФХ, 1967, 41, 1.

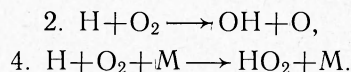
УДК 541.126

### ЦЕПНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ ВЫГОРАНИЯ

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

(Новосибирск)

В работе [1] сообщается, что при численном анализе схемы окисления водорода, включающей 36 прямых и обратных реакций, было обнаружено явление цепного изотермического взрыва при давлениях выше второго предела, определяемого соотношением  $p_2 = 2K_2/K_4$ , где  $K_2$  и  $K_4$  — константы скорости элементарных реакций разветвления и обрыва цепей



(Здесь и далее номера реакций соответствуют схеме, принятой в работе [1].) Особенность такого взрыва состоит в том, что он может происходить в зависимости от условий при любых степенях выгорания  $\eta^*$ : сравнительно медленный режим реакции сменяется при  $\eta = \eta^*$  быстрым взрывным. Двухстадийный режим окисления выше второго предела обусловлен возможностью изменения знака фактора разветвления  $\phi'$ , учитывающего линейное и квадратичное разветвления и обрыв цепей

$$\phi' = [2K_2 - K_4M] (\text{O}_2) + K_5 (\text{HO}_2). \quad (1)$$

В настоящей работе излагаются результаты дальнейшего, более детального, исследования этого вопроса. Рассматриваются кинетические закономерности протекания реакции окисления водорода при различных давлениях, температурах и составах исходной смеси. Система кинетических уравнений для определения концентраций  $\text{H}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , как и ранее [1], решалась на ЭВМ по методу [2]. Считалось, что эффективность третьей частицы  $\text{M}$  в тримолекулярных реакциях одинакова для всех компонентов смеси. Постановка задачи соответствует изотермической реакции, идущей в сосуде постоянного объема. Процесс окисления начинается при мгновенном нагреве исходной смеси до температуры реакции. Концентрации всех промежуточных компонентов реакции в начальный момент времени принимались равными нулю.

Из работы [1] следует, что при постоянных давлении и составе смеси двухстадийный режим окисления водорода имеет место в определенном температурном интервале от  $T_{\min}$  до  $T_{\max}$ , а сам цепной изотермический взрыв можно охарактеризовать величинами  $\eta^*$ ,  $\phi_{\max}$ ,  $\tau_b$ . Здесь  $\eta^*$  — критическая степень выгорания, при которой начинается

цепной разветвленный взрыв;  $\varphi'_{\max}$  — максимальное значение фактора разветвления, достигаемое по ходу процесса;  $\tau_b$  — время развития вспышки разветвлений, определяемое как время, в течение которого  $\varphi'$  изменяется от 0 до  $\varphi'_{\max}$ . Ниже рассматриваются зависимости  $\eta^*$ ,  $\varphi'_{\max}$ ,  $\tau_b$  от начальных условий задачи.

Из выражения для  $\varphi'$  следует, что двухстадийный характер окисления имеет место не для всех смесей. В бедных смесях водорода с воздухом двухстадийность может не наблюдаться вследствие того, что даже при полном окислении водорода в продуктах реакции остаются большие концентрации кислорода и отрицательный член  $[2K_2 - K_4M]$  ( $O_2$ ) в выражении для  $\varphi'$  по абсолютной величине значительно превышает  $K_5(HO_2)$ . Численный анализ для различных составов смесей показал, что при концентрации водорода 20 и 25% величина  $\varphi'$  отрицательна до конца процесса окисления и взрыв не наблюдается. Однако уже для 28% водорода критическая степень выгорания равна 89% (рис. 1). Из рис. 1 видно, что двухстадийный характер окисления при  $T=850$  К и  $P=1$  ата имеет место для концентрации водорода выше 26,5%, поскольку при этом  $\varphi'_{\max} > 0$ . Увеличение содержания водорода в смеси приводит к понижению  $\eta^*$ . Богатые водородно-воздушные смеси (95—99%  $H_2$ ) имеют низкое значение критического выгорания.

На рис. 2 приведены зависимости  $\eta^*$ ,  $\varphi'_{\max}$  и  $\tau_b$  от температуры для смеси 70%  $H_2$  в воздухе. Подобные зависимости получены и при изменении давления при постоянной температуре 850 К. Из последних данных следует, что ниже определенного давления ( $\sim 0,5$  ата) наблюдается быстрая одностадийная реакция ( $\varphi' \geq 0$ ). При более высоких давлениях имеется область с двухстадийным характером реакции, в течение которой  $\varphi'$  меняет отрицательный знак на положительный. При дальнейшем повышении давления (выше 3 ата) реакция идет медленно и одностадийно ( $\varphi'_{\max} < 0$ ) и соответственно в этом диапазоне давлений отсутствует условие для развития цепного изотермического взрыва — отсутствует цепной третий предел.

В области двухстадийного протекания реакций на диаграмме  $p_0, T_0$  можно провести семейство линий с фиксированными значениями  $\eta^*$ . Например, линия с  $\eta^* = 75\%$  для смеси 70% водорода в воздухе проходит через точки: 1 ата и 842 К; 1,2 ата и 850 К; 10 ата и 1000 К. Непосредственно над вторым пределом существует область с малыми критиче-

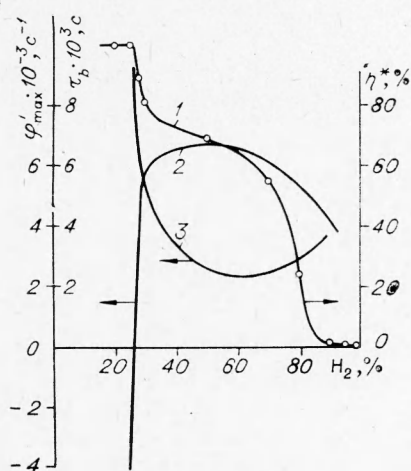


Рис. 1. Зависимость  $\eta^*(1)$ ,  $\varphi'_{\max}(2)$ ,  $\tau_b(3)$  от состава смеси.  
 $p_0=1$  ата,  $T_0=850$  К.

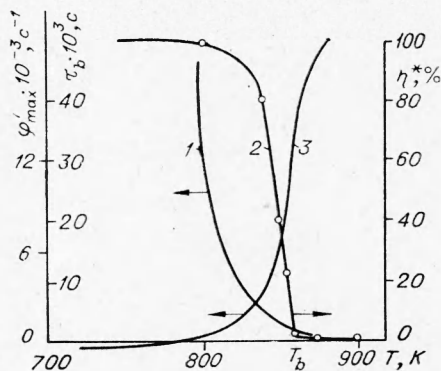


Рис. 2. Зависимость  $\tau_b(1)$ ,  $\eta^*(2)$ ,  $\varphi'_{\max}(3)$  от температуры смеси.  
 $p_0=1$  ата, 70%  $H_2O$ +воздух.

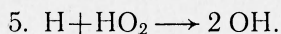
скими степенями выгорания ( $<1\%$ ), ограниченная при постоянном давлении температурами  $T_b$  и  $T_{max}$  (см. рис. 2). Анализ полученных расчетных данных показывает, что точка  $T_b$  разделяет область температур с  $[d(\text{HO}_2)/dt]_{min} > 0$  от области, где эта минимальная производная меньше нуля.

Поясним это на примере 70%-ной водородно-воздушной смеси при давлении 1 ата. Для атома водорода минимальная производная при температурах выше 700 К больше нуля, для радикала ОН она больше нуля при  $T > 852$  К, а для атома О — при  $T > 854$  К. Минимальная производная для радикала  $\text{HO}_2$  меняет знак между 855 и 860 К, т. е. при температуре, близкой к  $T_b$ . Отсюда можно сделать вывод о том, что взрывная стадия развивается успешно при малых степенях выгорания тогда, когда все атомы и радикалы Н, ОН, О,  $\text{HO}_2$  имеют положительные производные. Поскольку наименьшей минимальной производной обладает радикал  $\text{HO}_2$ , то  $T_b$  определяется из условия

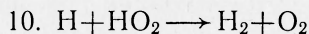
$$[d(\text{HO}_2)/dt]_{min} = f(T) = 0.$$

Малая степень выгорания в богатых смесях водорода (см. рис. 1) связана с тем, что минимальные производные при этих условиях для всех атомов и радикалов выше нуля.

Из полученных данных следует, что изотермический взрыв при большой степени выгорания связан с наличием реакции 5



Как отмечалось в [1], данные о константах реакций 5 и 10



недостаточны и противоречивы. В настоящей работе  $K_5 \gg K_{10}$ . Расчет показывает, что использование последних данных по константам скоростей, взятых из работы [3]

$$K_5 = 2,5 \cdot 10^{14} \exp(-1900/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}),$$

$$K_{10} = 2,5 \cdot 10^{13} \exp(-700/RT) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}),$$

не меняет сути описываемого явления. Это связано с выполнением в определенном температурном диапазоне для этих констант условия  $K_5 > K_{10}$ .

Расчет с константой  $K_5 = 0$  при неизменных остальных условиях показывает, что окисление идет медленно и одностадийно, за исключением тех случаев, когда общее давление смеси падает за счет реакции ниже второго предела и фактор разветвления меняет знак на положительный. На рис. 3 приводятся результаты расчета для двух таких случаев. Видно, что фактор разветвления меняет знак на положительный, после этого через определенный промежуток времени происходит относительно резкое увеличение скорости образования воды. Однако в последнем случае изменение знака  $\phi'$  может оказаться невозможным при достаточной сильной зависимости  $K_4$  от типа третьего тела. Например, для стехиометрической смеси водорода с кислородом  $K_4$  увеличивается к концу процесса по крайней мере в 6—7 раз за счет большой эффективности молекулы воды в

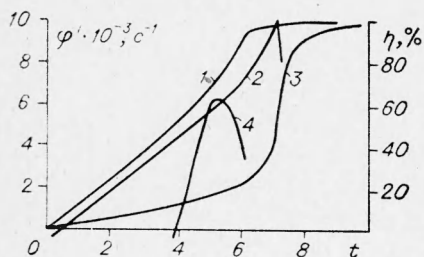


Рис. 3. Зависимость  $\eta$  и  $\phi'$  от времени.  $T_0 = 900$  К, смесь  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

$p = 1$  ата, 2 —  $\phi'$ ,  $t \cdot 10^2$  с, 3 —  $\eta$ ;  $p = 1,2$  ата, 1 —  $\eta$ , 4 —  $\phi'$ ,  $t \cdot 10$  с.

качестве третьего тела, в то время как  $M$  уменьшается всего в 1,5 раза. Поэтому второй член в уравнении (1) растет по абсолютной величине и  $\varphi'$  не может стать положительной величиной.

Таким образом, при условиях  $T = \text{const}$ ,  $K_5 > K_{10}$ ,  $K_4 = \text{const}$  окисление водорода может происходить в две стадии. Первая стадия, медленная и длительная, заканчивается при  $\eta = \eta^*$ . Вторая стадия, идущая во взрывном режиме, завершает процесс. Двухстадийная область на диаграмме  $p_0, T_0$  лежит непосредственно над линией, описываемой уравнением  $p_2 = 2K_2/K_4$ . В этой области степень выгорания, при которой происходит вспышка разветвлений, увеличивается по мере удаления от указанной линии от 0 до 100%. Поскольку двухстадийный режим включает взрывную стадию, целесообразно, по-видимому, за второй предел принять верхнюю границу двухстадийной области, описываемую условием  $\varphi_{\text{max}}(p_0, T_0) = 0$ . Это условие отличается от общепринятого для границы цепного разветвленного взрыва тем, что оно учитывает изменение фактора разветвления во время реакции. Ясно, что для сложной химической реакции, какой является окисление водорода, пока невозможно дать аналитическое выражение для  $\varphi_{\text{max}}$ , которое учитывало бы и влияние выгорания на скорость процесса.

В заключение подчеркнем, что полученные результаты, в том числе значения критических параметров, действительны только в рамках сделанных предположений относительно выбора кинетической схемы, констант, изотермичности процесса и т. д. Реальный процесс осложнен рядом неучтенных факторов — саморазогрев смеси, реакции на стенке и т. д. Учет этих факторов, а также уточнение кинетических данных должны привести в дальнейшем к более полному соответствию модели воспламенения водорода реальной ситуации.

Поступила в редакцию  
12/XII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Бабушок, В. А. Бунев и др., ФГВ, 1974, 10, 3, 372.
2. Л. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская, Н. И. Озерковская. Изв. АН СССР, серия хим., 1972, 9, 1920.
3. V. N. Kondratiev, V. V. Azatyan. Fourteenth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 1973, p. 37.

УДК 662.612

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ОСЕСИММЕТРИЧНОЙ СТРУИ ВОДОРОДА В КАНАЛЕ ПОСТОЯННОГО СЕЧЕНИЯ

В. К. Баев, В. А. Ясаков

(Новосибирск)

Диффузионное горение газообразного топлива реализуется во многих типах камер сгорания, где осуществляется отдельная подача топлива и окислителя. Основные закономерности турбулентных диффузионных факелов, развивающихся в затопленном пространстве (покоящийся окислитель) или в спутном потоке окислителя, в известной мере изучены [1—7]. В то же время турбулентное диффузионное горение в канале исследовано слабо. Наличие градиента давления в зоне реакции, конеч-