

## ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ОЗОНА И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА ДЛИНУ ЗОНЫ ИНДУКЦИИ ВОДОРОДОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ В МОДЕЛИ ОДНОМЕРНОЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ

А. Э. Магзумов, И. А. Кириллов, В. Д. Русанов

РНИЦ «Курчатовский институт», 123182 Москва

Изучено влияние добавок озона и перекиси водорода на длину зоны индукции водородовоздушных смесей. Численное моделирование проводили в рамках модели Зельдовича — Неймана — Дёринга с учетом детального механизма химических реакций. Обнаружен эффект немонотонного изменения длины зоны индукции. Резкое уменьшение длины зоны индукции обусловлено изменением ведущего механизма реакции горения водорода.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в связи с возросшим интересом к проблеме безопасности ядерных реакторов велись многочисленные исследования детонационной способности водородсодержащих смесей. К настоящему времени накоплено много экспериментальных данных по детонационной способности системы «водород — воздух — пар — углекислый газ» [1–6]. В условиях тяжелой аварии в атмосфере защитной оболочки ядерного реактора могут образовываться стабильные продукты радиолиза — озон и перекись водорода. Поэтому представляет интерес оценка детонационной способности водородсодержащих смесей в присутствии этих веществ.

Настоящая работа посвящена изучению влияния малых добавок  $O_3$  и  $H_2O_2$  на стационарную структуру одномерной детонационной волны. Расчет длины зоны индукции детонационной волны позволяет оценить размер детонационной ячейки  $\lambda$ , используя соотношение, полученное в [7]:  $\lambda = A\Delta_{ind}$ , где  $\Delta_{ind}$  — длина зоны индукции химической реакции в одномерной стационарной модели детонационной волны,  $A$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от механических и теплофизических свойств газовой смеси. В работах [8–10] показано, что для водородовоздушных смесей в широком диапазоне начальных условий данная корреляция выполняется достаточно хорошо. При этом авторы полагали коэффициент  $A$  постоянным. Так как термодинамические свойства водородовоздушной смеси практически не изменяются в присутствии малых добавок  $O_3$  и  $H_2O_2$ , можно ожидать, что оценка размера де-

тонационной ячейки в таких смесях будет хорошо коррелировать с экспериментом.

Численное моделирование проводили в рамках модели типа модель Зельдовича — Неймана — Дёринга с учетом детального механизма химических реакций [11, 12]. Кинетическая схема включала в себя 48 элементарных стадий с участием молекул:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$  и радикалов  $H$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнены для водородовоздушных смесей с добавками озона или перекиси водорода (объемная концентрация добавок  $10^{-3} \div 10^{-1} \%$ ). Диапазон объемных концентраций водорода  $10 \div 75 \%$ , начальное давление  $10^5$  Па, начальная температура 300 К. Смесь находит-

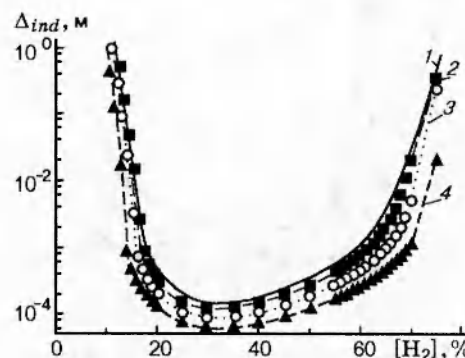


Рис. 1. Влияние добавок озона на размер зоны индукции одномерной стационарной детонационной волны:

$[O_3]$ , %: 1 — 0, 2 —  $10^{-3}$ , 3 —  $10^{-2}$ , 4 —  $10^{-1}$

ся в трубе большого диаметра (потерями энергии и импульса на стенках трубы за счет вязкости и теплопроводности можно пренебречь).

На рис. 1 представлена зависимость длины зоны индукции химической реакции от объемной концентрации водорода при фиксированных концентрациях озона.

С увеличением содержания  $O_3$  длина зоны индукции уменьшается во всем диапазоне концентраций  $H_2$ , причем это изменение наиболее существенно вдали от точки стехиометрии. Аналогичный, но более слабый эффект наблюдается при добавлении перекиси водорода к водородовоздушной смеси (рис. 2).

Немонотонный характер этих кривых удобно анализировать, используя зависимость отношения  $Q$  от концентрации водорода

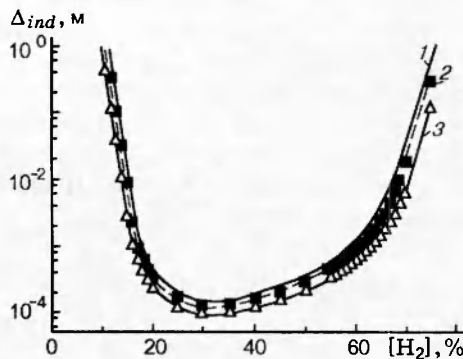


Рис. 2. Влияние добавок перекиси водорода на размер зоны индукции одномерной стационарной детонационной волны:

$[H_2O_2]$ , %: 1 — 0, 2 —  $10^{-2}$ , 3 —  $10^{-1}$

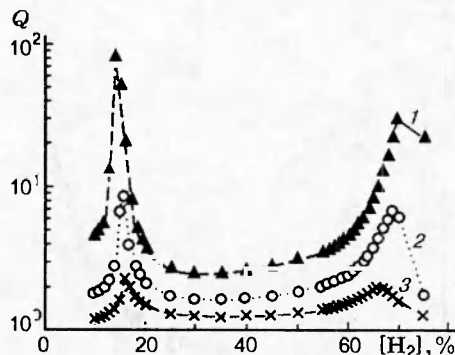


Рис. 3. Отношение длины зоны индукции в водородовоздушной смеси, не содержащей озона, к длине зоны индукции в смеси, содержащей добавки  $O_3$ , в зависимости от начальной объемной концентрации водорода:

$[O_3]$ , %: 1 —  $10^{-1}$ , 2 —  $10^{-2}$ , 3 —  $10^{-3}$

(рис. 3),  $Q = \Delta_{ind}^0 / \Delta_{ind}$ , где  $\Delta_{ind}^0$  — длина зоны индукции в чистой водородовоздушной смеси,  $\Delta_{ind}$  — в смеси, содержащей добавки озона.

M-образные кривые увеличения относительной детонационной способности смеси, представленные на рис. 3, имеют два резко выраженных пика: при  $[H_2] \approx 16$  и 70%. Аналогичная форма кривых наблюдается для смесей, содержащих малые добавки перекиси водорода.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние добавок  $O_3$  и  $H_2O_2$  на относительное увеличение детонационной способности водородовоздушной смеси  $Q$  (см. рис. 3) можно объяснить особенностями механизма окисления водорода.

Рассмотрим основные элементарные стадии, влияющие на период индукции химической реакции в смеси  $H_2 + \text{воздух} + O_3 + H_2O_2$ :

1.  $H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH.$
2.  $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H.$
3.  $H + O_2 \rightarrow OH + O.$
4.  $O + H_2 \rightarrow OH + H.$
5.  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M.$
6.  $HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H.$
7.  $H + HO_2 \rightarrow OH + OH.$
- 7\*.  $H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2.$
8.  $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2.$
9.  $H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M.$
10.  $H_2O_2 + H_2 \rightarrow HO_2 + HO_2.$
11.  $O_3 + M \rightarrow O_2 + O + M.$

Здесь 1 — реакция зарождения цепи; 2, 5, 6 — реакции продолжения цепи; 3, 4 — реакции разветвления цепи; 7 — реакция конверсии высокоактивного радикала  $H$  в малоактивный радикал  $HO_2$ ; 7\* — реакция обрыва цепи; 8 — реакция накопления перекиси водорода; 9, 10 — реакции вырожденного разветвления цепи; 11 — реакция термического распада озона. В данной схеме не рассматриваются реакции рекомбинации радикалов, поскольку они слабо влияют на период индукции химической реакции.

Горение водорода можно условно разделить на высоко- и низкотемпературный режимы (пределы низких и высоких давлений соответственно). В первом случае скорость размножения радикала  $H$  в реакции 3 много больше скорости его превращения в радикал  $HO_2$

(реакция 5). При этом в процессе окисления участвует только «быстрый» компонент — активные радикалы Н, О и ОН. В данном случае лимитирующей стадией процесса является реакция 3, а между концентрациями более активных радикалов О и ОН и концентрацией менее активного радикала Н устанавливается квазиравновесие. В низкотемпературном режиме горения, напротив, лимитирующими стадиями процесса являются реакции с участием слабоактивных частиц —  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (условно назовем их «медленными» компонентами). Следует подчеркнуть, что в режиме высокотемпературного горения реакция окисления протекает на несколько порядков быстрее, чем в случае ярко выраженного низкотемпературного.

Достаточно хорошим критерием перехода от одного режима горения к другому служит значение отношения  $\varphi = 2w_2/w_4$  (здесь  $w_2/w_4$  — отношение скоростей реакций 3 и 5). При нормальных начальных условиях в смеси реагентов ( $p_0 \approx 10^5$  Па,  $T_0 \approx 300$  К)  $\varphi > 1$  для стехиометрической смеси за ударным фронтом, а для далеких от стехиометрии смесей  $\varphi \ll 1$  [13].

Таким образом, в смесях, близких к стехиометрии, процесс накопления радикалов осуществляется за счет активных радикалов, а вдали от стехиометрии — за счет «медленно» компонента.

Рассмотрим влияние  $\text{O}_3$  (или  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) на изменение периода индукции химической реакции. Во всем диапазоне значений начальной концентрации водорода время распада озона много меньше адиабатического периода индукции химической реакции. Поэтому вместо влияния добавок озона можно рассматривать влияние добавок радикала О на период индукции химической реакции.

Можно показать, что в случае, когда разветвление цепи идет только через реакции с участием одного компонента (неважно «быстрого» или «медленного»), изменение начальной концентрации этого компонента слабо влияет на период индукции реакции. Именно такая ситуация возникает в случаях высокотемпературного горения и ярко выраженного низкотемпературного, так как в очень бедных (или богатых) водородом смесях  $\varphi \ll 1$  и радикал О, образовавшийся при распаде озона, практически моментально конвертируется в «медленный» компонент.

Резкое уменьшение периода индукции наблюдается при  $\varphi \leq 1$ . Оно обусловлено тем, что

ненулевая начальная концентрация «быстрого» компонента приводит к смещению режима горения от низкотемпературного к высокотемпературному вследствие квадратичной по концентрациям радикалов реакции 7. Данная реакция играет роль обратной по отношению к реакции 5, уменьшая скорость перехода радикала Н в  $\text{HO}_2$ . Другими словами, данная элементарная стадия приводит к тому, что эффективный коэффициент размножения «быстрого» компонента становится больше 1.

Анализ чувствительности показывает, что данный эффект обусловлен реакциями 7 и 7\*. Причем если увеличение константы скорости реакции 7 приводит к усилению данного эффекта, то увеличение константы скорости реакции 7\* приводит к его сглаживанию.

Суммируя изложенное выше, можно заключить, что максимумы относительного уменьшения длины зоны индукции лежат вблизи точек, в которых  $\varphi \approx 1$ . Действительно, на рис. 3  $\varphi \approx 0,9$  для левого максимума и  $\varphi \approx 0,7$  — для правого.

## ВЫВОДЫ

В данной работе показано, что малые добавки озона и перекиси водорода приводят к уменьшению длины зоны индукции во всем диапазоне начальных концентраций  $\text{H}_2$ . Обнаруженное увеличение детонационной способности смеси в присутствии  $\text{O}_3$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$  имеет существенно немонотонный характер: при относительно слабом влиянии малых добавок в стехиометрии существует узкая область концентраций водорода как в бедных, так и в богатых топливом смесях, в которой наблюдаются резкие максимумы относительной детонационной способности смеси.

Природа данного явления объясняется особенностями механизма окисления водорода в воздухе. Качественное рассмотрение эффекта, основанное на результатах анализа чувствительности, позволяет сделать вывод, что резкие максимумы на кривой относительной детонационной способности связаны с тем, что режим горения в исследованном диапазоне концентраций водорода является переходным от низкотемпературного к высокотемпературному. Добавки  $\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводят к изменению лидирующего механизма реакции окисления.

В настоящее время нами проводятся исследования обнаруженного эффекта в двумерном приближении, и представляется интересной и важной экспериментальная проверка не-

монотонной зависимости длины детонационной ячейки от концентрации водорода как в богатых, так и в бедных водородом газовых смесях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Knystautas R., Guirao C., Lee J. H., Suslmistras A.** Measurement of cell size in hydrocarbon-air mixtures and prediction of critical tube diameter, critical initiation energy and detonability limits // *Progr. in Aeronaut. and Astronaut.* 1984. V. 94. P. 23.
2. **Guirao C. M., Knystautas R., Lee J. H., et al.** Hydrogen-air detonations // 19th Symp. (Intern.) on Combustion. 1982. P. 583-590.
3. **Guirao C. M., Knystautas R., Lee J. H.** A summary of hydrogen-air detonation experiments // NUREG/CR-4961, SAND87-7128. 1989.
4. **Cicarelli G., Ginsberg T., Voccio J., et al.** Detonation cell size measurements and predictions in hydrogen-air-steam mixtures at elevated temperatures // *Combust. Flame.* 1994. V. 99. P. 212-220.
5. **Hydrogen** in water-cooled nuclear power reactors // Commission of the European Communities. Report. EUR 14037 EN, Brussels, October 1991.
6. **Lee J. H. S.** Dynamic parameters of gaseous detonations // *Ann. Rev. Fluid Mech.* 1984. V. 16. P. 311-336.
7. **Щелкин К. И., Трошин Л. К.** Газодинамика горения. М.: Наука, 1963.
8. **Westbrook C.** Chemical kinetics of hydrocarbon oxidation in gaseous detonation // *Combust. Flame.* 1982. V. 46. P. 191.
9. **Shepherd J. E.** Chemical kinetics and hydrogen-air-diluent detonations // 10th Intern. Colloq. on Dynamics of Explosions and Reactive Systems. Berkeley, CA, 1985.
10. **Westbrook C., Urtiew P. A.** Chemical kinetic prediction of critical parameters in gaseous detonations // 19th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1982. P. 615-623.
11. **Зельдович Я. Б.** К теории распространения детонации в газовых системах // *ЖЭТФ.* 1940. Т. 10.
12. **Агафонов Г. Л., Фролов С. М.** Расчет пределов детонации газовых водородосодержащих смесей // *Физика горения и взрыва.* 1994. Т. 3. С. 92-99.
13. **Магзумов А. Э., Кириллов И. А., Русанов В. Д.** О влиянии добавок СО на размер детонационной ячейки в водородсодержащих смесях. М., 1995. (Препр. / ИАЭ-5918/3).

Поступила в редакцию 6/1 1997 г.