

УДК 544.452

*А. В. Максимычев<sup>1</sup>, С. С. Привезенцев<sup>2</sup>, Е. В. Черненко<sup>2</sup>*<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт»

## Особенности горения богатых водородно-воздушных смесей

Водород является перспективным и экологически чистым горючим. Несмотря на то, что водород простой двухатомный газ, процессы его горения и детонации все еще недостаточно изучены и порождают большое количество споров в научном сообществе. В данной работе рассмотрено горение богатых модельных водородно-воздушных смесей при начальных температурах 20 °С. Представлены результаты экспериментов в трубе длиной 1 м с внутренним диаметром 66 мм. При горении смесей с концентрацией водорода от 77% до 78% обнаружен эффект существования двух максимумов по давлению. Предложено теоретическое объяснение.

**Ключевые слова:** горение, водород, разветвленно-цепной механизм реакции, водородородно-воздушные смеси.

*A. V. Maximychev<sup>1</sup>, S. S. Privezentsev<sup>2</sup>, E. V. Chernenko<sup>2</sup>*<sup>1</sup>Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University)<sup>2</sup>NRC «Kurchatov Institute»

## Specific features of the combustion of rich hydrogen air mixtures

Hydrogen is a promising and ecological fuel. Hydrogen is a simple diatomic gas but its combustion and detonation processes are not well understood yet. It generates a lot of dispute in the scientific community. The combustion of rich model hydrogen air mixtures at initial temperatures of 20 °C is considered in this paper. The results of experiments in the pipe 1 m long with inner diameter of 66 mm are presented. In combustion of mixtures with a hydrogen concentration from 77% to 78% we discover the effect of existence of two pressure maxima. The theoretical explanation is proposed.

**Key words:** combustion, hydrogen, chain-branched reaction mechanism, hydrogen-air mixtures.

### 1. Введение

История изучения процессов горения и детонации газовых смесей насчитывает более ста лет. Однако основа современных представлений о процессах горения и взрыва была заложена в работе 1928 года «К теории процессов горения» [1], в которой Н. Н. Семенов указал на существование двух различных типов воспламенения – цепного и теплового. В продолжении работы [2] была предложена обобщенная теория горения на основе синтеза цепных и тепловых представлений. В дальнейшем из этих представлений развились две теоретические модели – разветвленное-цепное горение [3] и теория теплового горения [4]. Теория теплового горения, применимая и к водороду, стала классической и подробно освещена многими авторами [5–14]. Несмотря на то, что работы по изучению цепного механизма горения не прекращались [15–22], они как будто отошли на второй план. Тепловая

© Максимычев А. В., Привезенцев С. С., Черненко Е. В., 2020

© Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», 2020

теория подробно проработана, описана и все же не способна объяснить весь спектр явлений, возникающих при горении. Именно поэтому в последнее время снова возрос интерес к разветвленно-цепному механизму горения [23–30].

Из-за перспектив широкого использования в промышленности и в быту в своей работе мы обратили внимание на водород. Водород является опасным горючим газом, горение смесей которого возможно в широком концентрационном диапазоне. Зельдович в своей работе «Теория горения газов» приводит значения от 4% до 73,5% [9]. Большое количество работ, изданных в последнее время, направлены на изучение свойств бедных и оклостехиометрических водородно-воздушных смесей как наиболее опасных [14, 23–29]. При этом совершенно незаслуженно оставлены без внимания богатые смеси. Богатая смесь при разбавлении воздухом проходит через стадию стехиометрического состава, вблизи которого любой развившейся процесс горения может перейти в детонацию. Данная работа посвящена изучению горения богатой водородно-воздушной смеси.

## 2. Экспериментальное исследование

Принципиальная схема экспериментальной установки, на которой проводились исследования, приведена на рис. 1.

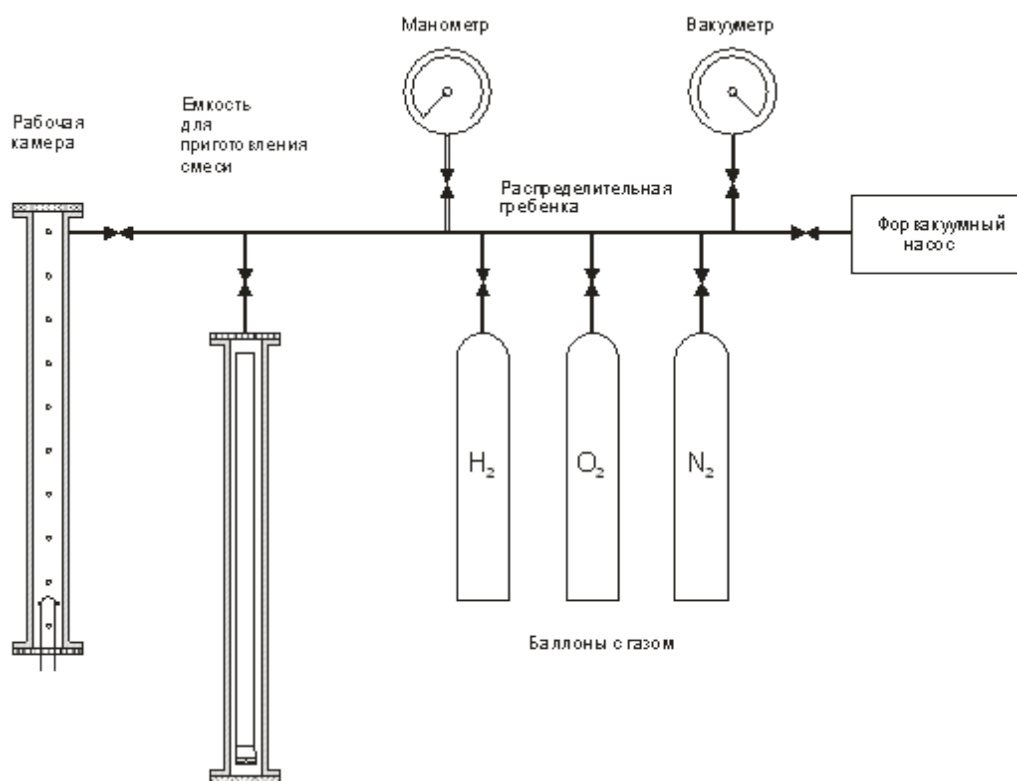


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Внутренний объем рабочей камеры установки имеет форму цилиндра диаметром 66 мм и высотой 1 м. Рабочая камера выполнена из нержавеющей стали с толщиной боковой стенки 15 мм. Верхний и нижний торцы рабочей камеры герметично закрыты фланцами. Приготовление рабочей смеси проводится в смесительной емкости установки методом парциальных давлений последовательным смешением водорода с кислородом и азотом. Контроль давления компонентов смеси производится образцовыми манометрами и вакуумметрами, класс точности которых – 0,15.

Регистрация процессов, происходящих внутри рабочей камеры, производится 4 тензорезистивными датчиками давления марки ДД 2.5 производства НИИТП и 10 коллимированными датчиками светового потока, чувствительными элементами которых являются

кремниевые фотодиоды ФД10ГА. Точность измерения давления составляет не менее 0.5%. Для поджига смеси применялась нагреваемая платиновая проволока длиной 15 мм и диаметром 0,8 мм, которая располагалась внутри рабочей камеры на расстоянии 100 мм от торца. Платиновая проволока в экспериментах разогревалась электрическим током до температуры свыше 1500 °С, что обеспечивало гарантированный поджиг смеси.

Проведены эксперименты для чистой стехиометрической водородовоздушной смеси. Графики показаний 4-х датчиков давления и 10-ти световых датчиков от времени, представленные в виде  $x-t$ -диаграмм, приведены на рис. 2 и рис. 3 соответственно.

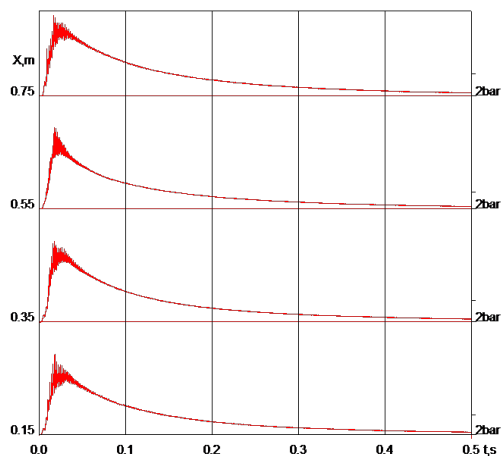


Рис. 2. Сигналы с 4-х датчиков давления, представленные в виде  $x-t$ -диаграммы (состав смеси: 29,6%  $H_2$ +14,8%  $O_2$ +55,6%  $N_2$ )

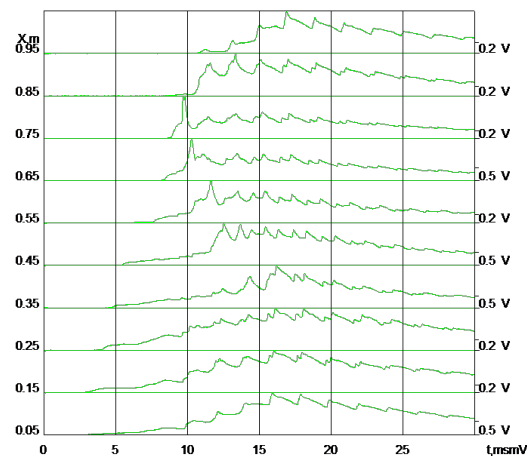


Рис. 3. Показания 10 световых датчиков, представленные в виде  $x-t$ -диаграммы (состав смеси: 29,6%  $H_2$ +14,8%  $O_2$ +55,6%  $N_2$ )

Поскольку в условиях лабораторной экспериментальной установки «Пар» отсутствуют турбулизирующие препятствия, пламя не ускоряется до звуковой скорости даже в стехиометрической водородно-воздушной смеси, максимальное избыточное давление составляет 8 бар, а скорость распространения фронта пламени 138 м/с. В случае медленных дозвуковых процессов, все датчики давления всегда регистрируют одну и ту же величину (см. рис. 2). Заранее очевидно, что скорость распространения фронта пламени в богатых смесях всегда будет ниже, чем в стехиометрической. Поэтому в опытах с богатыми смесями все датчики давления также давали совпадающие между собой результаты, и далее мы будем представлять запись сигнала только одного из них в каждом эксперименте.

Т а б л и ц а 1

### Результаты экспериментов

Опыт №	Концентрация $H_2$ , %	$t$ , °С	$P_1$ , bar	$t_1$ , s	$P_2$ , bar	$t_2$ , s
h2034.ixc	75%	22	1,10655	0,810406	—	—
h2035.ixc	75%	22	1,10375	0,821416	—	—
h2036.ixc	77%	23	0,1514	0,235516	0,19385	1,13496
h2037.ixc	77%	23	0,149282	0,224941	0,205883	1,22127
h2038.ixc	77,5%	23	0,1224	0,207781	0,22145	1,0559
h2039.ixc	77,5%	23	0,1217	0,206371	0,22075	1,02813
h2040.ixc	78%	23	0,1231	0,333346	0,208	0,928396
h2041.ixc	78%	23	0,1224	0,316246	0,19315	0,993811
h2043.ixc	79%	23	0,1811	0,790531	—	—

В настоящей работе проведена серия экспериментов для богатых модельных водородно-воздушных смесей при атмосферном давлении и при комнатной температуре.

Эксперименты проводились попарно на одной смеси. На графиках зависимости давления в рабочей камере от времени при горении смесей с концентрацией водорода от 77% до 78% отчетливо наблюдаются две области нарастания давления и два максимума. Условия проведения экспериментов, полученные максимумы давления и характерные времена их достижения представлены в табл. 1.

Показания четырех датчиков давления для экспериментов с содержанием водорода 75%, 77%, 77,5%, 78% и 79% представлены на рис. 4, 5, 6, 7, 8.  $x-t$ -диаграммы для этих концентраций не представлены, так как световой поток не обнаруживается средствами измерения используемой установки.

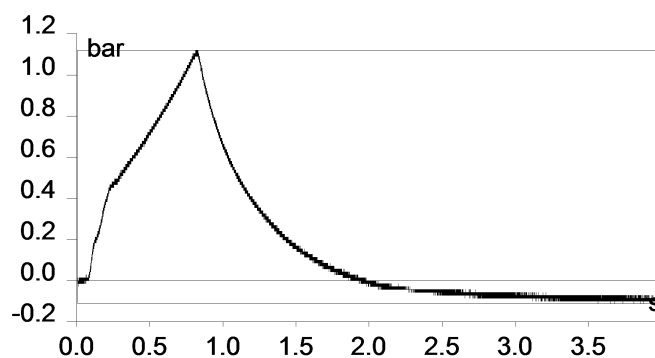


Рис. 4. Сигнал с датчика давления для смеси с содержанием водорода 75%

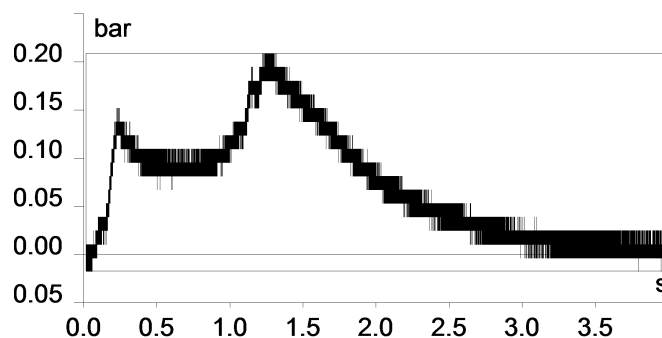


Рис. 5. Сигнал с датчика давления для смеси с содержанием водорода 77%

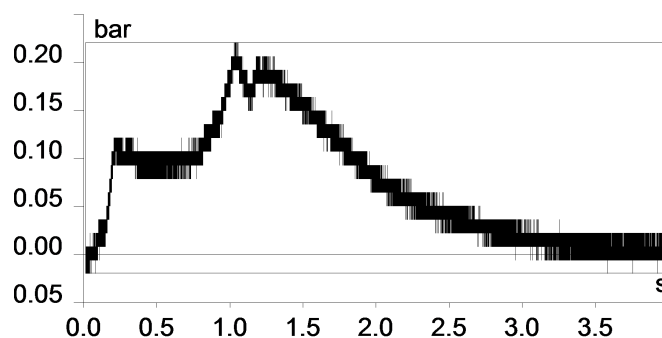


Рис. 6. Сигнал с датчика давления для смеси с содержанием водорода 77.5%

Наличие двух максимумов давления, разнесенных во времени при горении водородно-воздушных смесей для концентраций  $H_2$  от 77% до 78%, свидетельствует о наличии конкурирующих экзотермических и эндотермических процессов. Если графики сравнить между собой, то увеличение концентрации водорода не приводит к увеличению суммарного времени реакции, а два максимума вырождаются в один, который по времени лежит ближе

ко второму максимуму. Если сравнить графики зависимости давления от времени для концентраций водорода 77% и 75%, то для 75% наблюдается изгиб, на тех же временах, что и первый максимум для 77%. Полученные экспериментальные данные не могут быть объяснены с точки зрения классической тепловой теории, однако разветленно-цепная теория горения позволяет интерпретировать наблюдаемый эффект. В процессе горения происходит смена одного кинетического режима на другой, обусловленная накоплением энергии в системе и особенностями конкуренции разветвления и обрыва реакционных цепей.

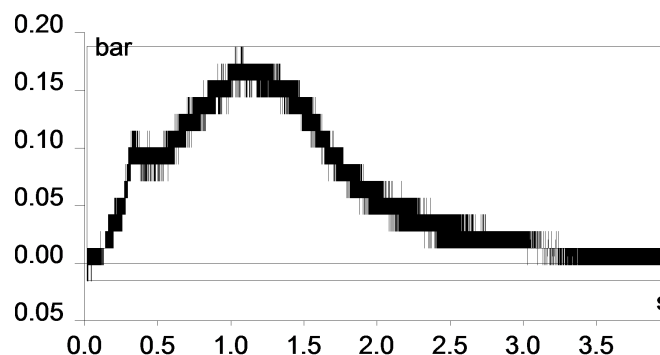


Рис. 7. Сигнал с датчика давления для смеси с содержанием водорода 78%

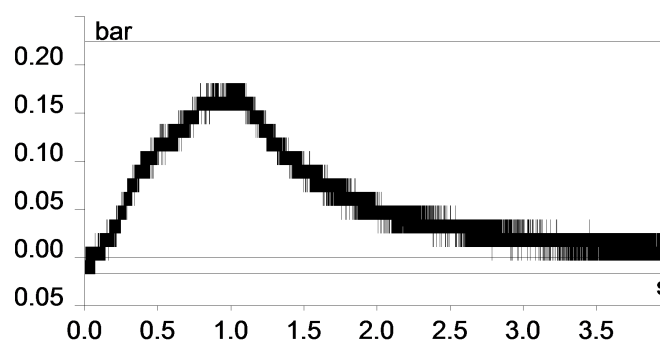


Рис. 8. Сигнал с датчика давления для смеси с содержанием водорода 79%

### 3. Заключение

При экспериментальном исследовании процессов горения богатых водородно-воздушных смесей в диапазоне концентраций водорода от 77% до 78% обнаружен эффект существования двух максимумов давления, разнесенных по времени. Такой результат можно рассматривать как экспериментальное подтверждение теоретической модели разветленно-цепного горения, поскольку он хорошо с ней согласуется.

### Литература

1. Семенов Н.Н. К теории процессов горения. I // Журнал Русского физико-химического общества. 1928. Т. 60, № 3. С. 241–250.
2. Семенов Н.Н. К теории процессов горения. II // Журнал физической химии. 1933. Т. 60, № 3. С. 241–250.
3. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Ленинград : Госхимтехиздат, Ленинградское отделение, 1934.
4. Семенов Н.Н. Тепловая теория горения и взрывов // Успехи физических наук. 1940. Т. 23, № 3. С. 251.

5. *Тодес О.М.* «Адиабатический» тепловой взрыв // Журнал физической химии. 1933. Т. 4, № 1. С. 71.
6. *Франк-Каменецкий Д.А.* Распределение температур в реакционном сосуде и стационарная теория теплового взрыва // Доклады Академии наук СССР. 1938. Т. 18, N 7. С. 411–412.
7. *Франк-Каменецкий Д.А.* К нестационарной теории теплового взрыва // Журнал физической химии. 1946. Т. 20, № 2. С. 139–146.
8. *Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Д.А.* Теория теплового распространения пламени // Журнал физической химии. 1939. Т. 9, № 12. С. 1530.
9. *Зельдович Я.Б.* Теория горения газов. Москва : Издательство АН СССР, 1944.
10. *Зельдович Я.Б., Компанеев А.С.* Теория детонации. Москва : Гостехиздат, 1955.
11. *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* Математическая теория горения. Москва : Наука, 1980.
12. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва : Наука, 1987.
13. *Lewis B., Von Elbe G.* Combustion, explosions and flame in gases. New York–London : Academic Press, 1987.
14. *Гельфанд Б.Е., Попов О.Е., Чайванов Б.Б.* Водород: параметры горения и взрыва. Москва : Физматлит, 2008.
15. *Налбандян А.Б., Воеводский В.В.* Механизм окисления и горения водорода. Москва-Ленинград : АН СССР, 1948.
16. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.* Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. Москва : Наука, 1965.
17. *Семенов Н.Н.* Самовоспламенение и цепные реакции // Успехи химии. — Российская академия наук. 1967. Т. 36, № 1. С. 3–22.
18. *Семенов Н.Н.* Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. Москва : Наука, 1969.
19. *Азатян В.В., Гонтковская В.Т., Мержанов А.Г.* Об условиях возникновения теплового взрыва при протекании разветвленно-цепных реакций // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 10, № 2. С. 163–169.
20. *Азатян В.В.* Длина реакционных цепей и температурная зависимость скорости разветвленно-цепных реакций // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18, № 2. С. 282–290.
21. *Азатян В.В., Калажнов В.А., Мержанов А.Г., Шавард А.А.* Тепловой взрыв при разветвленно-цепном механизме химического процесса // Химическая физика. 1987. Т. 8, № 6. С. 1696–1707.
22. *Азатян В.В.* Роль цепного механизма в воспламенении и горении водорода в области третьего предела // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37, № 4. С. 512–520.
23. *Азатян В.В., Болодьян И.А., Шебеко Ю.Н., Копылов С.Н.* Особенности критических условий цепно-теплового взрыва // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 5. С. 12–23.
24. *Азатян В.В., Болодьян И.А., Копылов С.Н., Рубцов Н.М., Шебеко Ю.Н.* Кинетические режимы развившегося цепного горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 3. С. 127–137.
25. *Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н.* Роль цепной лавины в развившемся горении смесей водорода с воздухом при атмосферном давлении // Журнал физической химии. 2006. Т. 80, № 7. С. 1194–1199.

26. *Абрамов С.К., Азатян В.В., Баймуратова Г.Р., Болодьян И.А., Навценя В.Ю., Соколов Д.Н., Шебеко А.Ю., Шебеко Ю.Н.* Особенности горения водородно-воздушных смесей вблизи нижнего концентрационного предела распространения пламени // Химическая физика. 2010. Т. 29, № 11. С. 50–54.
27. *Azatyany V.V., Bolod'Yan I.A., Navtsenya V.Yu., Shebeko Yu.N.* The dependence of the rules governing gas-phase combustion on the competition between chain propagation and chain termination reactions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2010. V. 84, N 3. P. 383–390.
28. *Азатян В.В., Абрамов С.К., Баймуратова Г.Р., Бакланов Д.И., Вагнер Г.Г.* Разветвленно-цепная природа горения водорода в режиме детонации // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 4. С. 492–498.
29. *Азатян В.В., Андрианова З.С., Борисов А.А., Иванова А.Н.* Основные реакции, определяющие тепловыделение в процессе горения водорода с кислородом // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53, № 6. С. 683–689.
30. *Азатян В.В., Андрианова З.С., Иванова А.Н., Карнаух А.А., Павлов В.А.* Природа концентрационных пределов распространения пламени в смесях водорода с воздухом // Журнал Физической Химии. 2015. Т. 89, № 10. С. 1553–1561.

## References

1. *Semenov N.N.* On the theory of combustion processes. I. Journal of the Russian Physical and Chemical Society. 1928. V. 60, N 3. P. 241–250. (in Russian).
2. *Semenov N.N.* On the theory of combustion processes. II. Journal of Physical Chemistry. 1933. V. 60, N 3. P. 241–250. (in Russian)
3. *Semenov N.N.* Chain reactions. Leningrad : Goskhimtekhnizdat, Leningrad Branch , 1934. (in Russian).
4. *Semenov N.N.* Thermal theory of combustion and explosions. Physics-Uspekhi. 1940. V. 23, N 3. P. 251. (in Russian).
5. *Todes O.M.* «Adiabatic» thermal explosion. Journal of Physical Chemistry. 1933. V. 4, N 1. P. 71. (in Russian).
6. *Frank-Kamenetsky D.A.* Temperature distribution in the reaction vessel and the stationary theory of thermal explosion. Doklady of the USSR Academy of Sciences. 1938. V. 18, N 7. P. 411–412. (in Russian).
7. *Frank-Kamenetsky D.A.* On the unsteady theory of thermal explosion. Journal of Physical Chemistry. 1946. V. 20, N 2. P. 139–146. (in Russian).
8. *Zeldovich I.B., Frank-Kamenetsky D.A.* Theory of thermal flame propagation. Journal of Physical Chemistry. 1939. V. 9, N 12. P. 1530. (in Russian).
9. *Zeldovich Ya. B.* Theory of gas combustion. Moscow : USSR Academy of Sciences Publishing House, 1944. (in Russian).
10. *Zeldovich Ya.B., Kompaneyets A.S.* The theory of detonation. Moscow : Gostekhnizdat, 1955. (in Russian).
11. *Zeldovich Ya.B., Barenblatt G.I., Librovich V.B., Makhviladze G.M.* The mathematical theory of combustion. Moscow : Nauka, 1980. (in Russian).
12. *Frank-Kamenetsky D.A.* Diffusion and heat transfer in chemical kinetics. Moscow : Nauka, 1987. (in Russian).
13. *Lewis B., Von Elbe G.* Combustion, explosions and flame in gases. New York–London : Academic Press, 1987.

14. *Gelfand B.E., Popov O.E., Chayvanov B.B.* Hydrogen: Parameters of combustion and explosion. Moscow : Phismatlit, 2008. (in Russian).
15. *Nalbandyan A.B., Voevodsky V.V.* The mechanism of oxidation and combustion of hydrogen. Moscow–Leningrad : USSR Academy of Sciences, 1949. (in Russian).
16. *Emanuel N.M., Denisov E.T., Maysus Z.K.* Chain reactions of oxidation of hydrocarbons in the liquid phase. Moscow : Nauka, 1965. (in Russian).
17. *Semenov N.N.* Spontaneous ignition and chain reactions. Russian Chemical Reviews. 1967. V. 36, N 1. P. 3–22.
18. *Semenov N.N.* The development of the theory of chain reactions and thermal ignition. Moscow : Nauka, 1969. (in Russian).
19. *Azatyany V.V., Gontkovskaya V.T., Merzhanov A.G.* On the conditions of thermal explosion in the flow of branched-chain reactions. Combustion, Explosion, and Shock Waves. 1973. V. 9, N 2. P. 163–169.
20. *Azatyany V.V.* The length of the reaction chains and the temperature dependence of the rate of branched chain reactions. Kinetics and Catalysis. 1977. V. 18, N 2. P. 282–290.
21. *Azatyany V.V., Kalkanov V.A., Merzhanov A.G., Shavard A.A.* Thermal explosion with a branched-chain mechanism of a chemical process. Chemical Physics. 1987. V. 8, N 6. P. 1696–1707. (in Russian).
22. *Azatyany V.V.* Role of chain mechanism in ignition and combustion of hydrogen-oxygen mixtures near third explosion limit. Kinetics and Catalysis. 1996. V. 37, N 4. P. 480–487.
23. *Azatyany V.V., Bolod'yan I.A., Shebeko Yu.N., Kopylov S.N.* Critical conditions of chain thermal explosion. Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2001. V. 37, N 5. P. 501–511.
24. *Azatyany V.V., Bolod'yan I.A., Rubtsov N.M., Kopylov S.N., Shebeko Yu.N.* Kinetic regimes of developed chain combustion. Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2003. V. 39, N 3. P. 354–363.
25. *Azatyany V.V., Andrianova Z.S., Ivanova A.N.* The role played by chain avalanches in developed burning of hydrogen mixtures with oxygen and air at atmospheric pressure. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2006. V. 80, N 7. P. 1044–1049.
26. *Abramov S.K., Azatyany V.V., Baimuratova G.R., Bolod'yan I.A., Navtsenya V.Yu., Sokolov D.N., Shebeko A.Yu., Shebeko Yu.N.* Conditions of combustion of hydrogen-air mixtures near the lower concentration limit of flame propagation. Chemical Physics. 2010. V. 29, N 11. P. 50–54. (in Russian).
27. *Azatyany V.V., Bolod'yan I.A., Navtsenya V.Yu., Shebeko Yu.N.* The dependence of the rules governing gas-phase combustion on the competition between chain propagation and chain termination reactions. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2010. V. 84, N 3. P. 383–390.
28. *Azatyany V.V., Abramov S.K., Baimuratova G.R., Baklanov D.I., Wagner H.Gg.* Branched-chain nature of hydrogen combustion in the detonation mode. Kinetics and Catalysis. 2010. V. 51, N 4. P. 469–474.
29. *Azatyany V.V., Ivanova A.N., Andrianova Z.S., Borisov A.A.* Main reactions determining heat evolution in hydrogen-oxygen combustion. Kinetics and Catalysis. 2012. V. 53, N 6. P. 641–647.
30. *Azatyany V.V., Andrianova Z.S., Ivanova A.N., Karnaukh A.A., Pavlov V.A.* Nature of the concentration limits of flame propagation in hydrogen-air mixtures. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2015. V. 89, N 10. P. 1753–1761.