

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ ВБЛИЗИ НИЖНЕГО КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПРЕДЕЛА

М.Ф. Иванов¹, А.Д. Киверин¹, А.Е. Смыгалина²

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва
e-mail: ivanov_mf@mail.ru; alexeykiverin@gmail.com

²МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва
e-mail: anna.smygalina@gmail.com

Методами численного моделирования выполнен анализ инициирования горения водородно-воздушной смеси вблизи нижнего концентрационного предела воспламенения. С использованием детальных моделей химической кинетики, воспроизводящих особенности цепного механизма воспламенения, решены задачи о развитии процесса воспламенения и распространении волн горения в бедных смесях с однородным и неоднородным перемешиванием. Показано, что при неравномерном распределении концентрации инициирование реакции возможно и при концентрациях водорода в смеси ниже бедного предела. Формирующаяся в этом случае тепловая волна может создать условия для инициирования самоподдерживающейся волны горения в прилегающей менее обедненной области.

Ключевые слова: воспламенение, нижний концентрационный предел воспламенения, водородная безопасность, численное моделирование.

IGNITION OF HYDROGEN-AIR MIXTURE NEAR LOWER FLAMMABILITY LIMIT

M.F. Ivanov¹, A.D. Kiverin¹, A.Ye. Smygalina²

¹Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow
e-mail: ivanov_mf@mail.ru; alexeykiverin@gmail.com

²Bauman Moscow State Technical University, Moscow
e-mail: anna.smygalina@gmail.com

The initiation of the hydrogen-air mixture combustion near the lower flammability limit is analyzed using numerical simulation methods. Problems on ignition evolution and propagation of combustion waves in lean mixtures with homogeneous and inhomogeneous stirring are solved using the detailed models of chemical kinetics, which reproduce peculiarities of chain mechanism of ignition. It is shown that in case of the non-uniform concentration distribution, the reaction initiation is possible even if a hydrogen concentration in the mixture is lower than the lean flammability limit. A heat wave formed in this case can create conditions for initiation of a self-sustaining combustion wave in the less lean adjacent area.

Keywords: ignition, lower flammability limit, hydrogen safety, numerical simulation.

Введение. В процессе развития тяжелой аварии на АЭС в результате нарушения целостности реакторной зоны создаются условия для генерации водорода в объеме под защитной оболочкой (контайнментом), прежде всего, за счет окисления циркония в топливных оболочках. В результате сформированных под контайнментом конвективных течений водород распределяется в объеме, перемешиваясь с воздухом, водяным паром и другими продуктами окисления расплавов компонентов разрушающейся реакторной зоны [1]. Таким образом, в помещени-

ях под контайнментом образуются области, заполненные водородосодержащими смесями, способными, в общем случае, к воспламенению даже при относительно небольших внешних энергозвложениях.

В дальнейшем процесс может развиваться различными путями: горение затухает; по горючей смеси распространяется медленная или быстрая волна горения; реализуется переход от дозвукового горения к детонации; возможно непосредственное возбуждение детонации в результате интенсивного энергозвложения. Все эти проявления дополнительного энерговыделения за счет химической реакции горения водорода могут быть крайне разрушительными при авариях на АЭС. Естественно, что вопрос о критериях воспламенения и развитии горения под контайнментом реакторного зала является одним из основных (далеко еще не решенных) вопросов при оценке разрушительного действия взрыва водородно-воздушной смеси при тяжелых авариях на АЭС. Проблема в том, что режимы горения полностью зависят от целого ряда частных условий, формируемых в окружающей среде в процессе развития аварии. Предсказать не только качественно, но и количественно эти условия крайне сложно, хотя бы потому, что заранее неизвестны многие детали поведения такой сложной системы, как разрушающийся реактор. Неопределенность в постановке задач развитого горения отражается на достоверности прогностических результатов. В этой ситуации актуально определение предельных характеристик горючей газовой смеси, ниже которых ее воспламенение вообще невозможно. К таким характеристикам относятся, прежде всего, нижний предел концентрации водорода в смеси и температура, при которой происходит воспламенение водорода. Вторая характеристика, однако, на практике менее значима, так как в условиях тяжелой аварии, как правило, всегда возникают локальные очаги высокой (превышающей температуру воспламенения) температуры, например, в результате электрического пробоя или передачи энергии от высокотемпературного расплава. При определении концентрационного предела, хотя состав воздуха под контайнментом в условиях аварии и представляет сложную смесь, достаточно ограничиться только водородно-воздушной смесью, так как другие возможные компоненты (водяной пар, углекислый газ и т.п.), как правило, только способствуют повышению нижнего предела воспламенения.

Наиболее жестким критерием возникновения горения является нижний предел экзотермической реакции, имеющий чисто химическую природу и определяемый термодинамическими условиями, при которых скорость рождения и ветвления цепей равна скорости их обрыва [2]. Следующим критерием, выполнение которого необходимо для распространения горения горючей смеси, является равенство

между временем индукции экзотермической реакции и характерным временем диссипации энергии в зоне энерговыделения. При заданных температуре и давлении этот предел воспламенения зависит от концентрации горючего компонента.

Следует ожидать, что так как в предельно бедных смесях выгорание далеко не полное и, соответственно, представляет собой слабо развитую экзотермическую реакцию с малым энерговыделением, это не может приводить непосредственно к интенсивным динамическим нагрузкам, разрушающим защитные системы (например, контайнмент). Тем не менее детальный анализ развития горения в водородно-воздушных смесях вблизи нижнего концентрационного предела воспламенения чрезвычайно важен, так как “тлеющее” вблизи критического предела пламя может стать источником интенсивного ускоряющегося пламени в случае изменения условий в окружающей среде (дополнительное выделение водорода в области горения или достижение зоной горения области с большей концентрацией водорода и более высокой температурой).

Настоящая работа посвящена принципиальным для оценки водородной безопасности проблемам корректного расчета нижнего предела воспламенения и распространения горения из области поджига бедной водородно-воздушной смеси.

Математическая модель и постановка вычислительных экспериментов. Настоящую статью можно рассматривать как продолжение серии работ, посвященных исследованию горения водородно-воздушных и водородно-кислородных смесей в каналах [3, 4]. Если в [3] рассматривается ускорение пламени в открытых каналах, а в [4] — динамика фронта пламени в закрытых каналах, то в настоящей работе анализируется начальная стадия воспламенения и горения водородно-воздушной смеси. Естественно, что, так как во всех этих работах рассматривается один и тот же физический процесс — горение газообразной горючей смеси, в основу исследований положена одна и та же математическая модель.

Динамика химически активной газовой смеси описывается уравнениями вязкой сжимаемой жидкости Навье–Стокса с учетом теплопроводности, многокомпонентной диффузии и энерговыделения за счет химических реакций. Система уравнений Навье–Стокса имеет стандартный вид и подробно представлена в работе [3]. Коэффициенты вязкости, теплопроводности и многокомпонентной диффузии газовой смеси определяются исходя из известных соотношений кинетической теории газов для многокомпонентных сред [5]. Уравнения состояния свежей смеси и продуктов горения задаются на основе таблиц NASA путем интерполяции [6].

Система уравнений газовой динамики горения решалась численно лагранжево-эйлеровым методом [7] первого порядка точности по времени и второго порядка точности по пространству, модифицированном и апробированном в работах [3, 4, 8, 9]. Результаты, показывающие хорошую точность модифицированного численного метода в задачах горения водородосодержащих смесей, представлены в работе [10]. Система уравнений химической кинетики решалась методом Гира.

В большинстве случаев при численном моделировании процессов горения в первую очередь анализируют качественные особенности динамики фронта пламени. Однако, когда в задачу исследований входит анализ критериальных оценок, количественная точность результатов становится так же важна, как и корректность качественного описания исследуемых процессов. При этом если математические уравнения, описывающие динамику газовой смеси с источниками энергии, общеприняты и многократно верифицированы в процессе многочисленных исследований, то широко распространенная до недавнего времени при численном моделировании простейшая одноступенчатая модель химической кинетики Аррениуса ([11–14] и многие др.) требует замены на более детальные модели, описываемые редуцированными схемами химической кинетики. Причина в том, что во многих случаях одношаговая модель приводит к неправильным выводам о развитии нестационарных и переходных режимов горения. Более подробно эта проблема рассмотрена, например, в работе [15]. Здесь же отметим, что из ряда недостатков одноступенчатой модели главный заключается в том, что химическая реакция в данном случае является полностью экзотермической. В то же время в реальной ситуации реакции, обеспечивающие рождение и ветвление цепей, являются эндотермическими или нейтральными. Таким образом, на этих стадиях отсутствует выделение энергии в среде и, следовательно, не возникают газодинамические возмущения. В результате расчетная скорость развития воспламенения, когда учитываются цепные реакции, значительно меньше по сравнению с той, что дают одношаговые модели. Особенно это различие велико на начальной стадии горения при температурах ниже так называемого продленного второго предела воспламенения (здесь использована терминология, принятая в монографии [16]), когда скорость роста разветвленных цепей равна скорости их обрыва. Таким образом, численное моделирование процессов воспламенения и определение нижнего предела горения водородно-воздушной смеси требует использования более детальных моделей химической кинетики. Кроме того, для получения количественных оценок пределов воспламенения необходимо не только использовать систему химических

уравнений, описывающую ход цепных реакций, но и провести сопоставление наиболее распространенных моделей химической кинетики с целью оценки погрешностей и выбора моделей, дающих результаты, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментальными. В настоящей работе рассматривались представленные ниже (табл. 1) достаточно распространенные и в то же время экономичные (содержащие по возможности не слишком большое число химических уравнений) схемы химических превращений, положенные в основу соответствующих моделей химической кинетики.

В приведенных схемах M — нейтральные молекулы, участвующие в реакциях только как акцепторы избыточной энергии при тройных столкновениях. Константы, входящие в соответствующие уравнения химической кинетики, приведены в указанных работах.

Нижний концентрационный предел воспламенения. Практическая важность нижнего предела воспламенения для задач пожаро-взрывобезопасности очевидна. Однако само понятие “предел воспламенения” в имеющихся публикациях трактуется весьма широко: от локального возбуждения реакции окисления водорода в зоне поджига под действием стороннего энерговложения до установления режима устойчивого распространения пламени в горючей среде. В этой ситуации целесообразно за определение рассматриваемого критерия взять определение, приведенное в государственном стандарте РФ (ГОСТ Р 51330, 9–99): “Нижний концентрационный предел распространения пламени (воспламенения) — минимальное содержание горючего вещества в однородной смеси с окислительной средой, при котором возможно распространение пламени по смеси на любое расстояние от источников зажигания”. Приняв такое определение, мы не ставили целью в данной работе проанализировать, что авторы различных публикаций конкретно имеют в виду под понятием нижнего концентрационного предела воспламенения. Вместо этого в следующем разделе статьи мы попытаемся определить нижний концентрационный предел воспламенения водородно-воздушной смеси, соответствующий приведенной выше формулировке.

Закономерности горения бедной водородно-воздушной смеси были определены в основном экспериментально, причем значение нижнего концентрационного предела воспламенения было получено еще в 1952 г. [24]. В указанной работе нижний концентрационный предел воспламенения при нормальных условиях (температура свежей смеси $T_0 = 3000$ К, давление $P_0 = 0,1$ МПа) равен $C_{\min} = 4,1$ % объема (молярной доли) водорода. Достаточно подробный анализ результатов систематических исследований горения вблизи нижнего концентрационного предела представлен в значительно более поздней работе [25].

Основные эксперименты проводились в сферической камере объемом 120 л, а основным индикатором распространения пламени служило изменение во времени давления в камере и на ее противоположных стенках. В такой постановке результаты имеют в определенной степени косвенный характер. Обработка полученных данных о давлении позволила заключить, что при 4 % водорода воспламенение отсутствует, так как давление в камере поднималось всего на 0,002 атм в течение непродолжительного времени. При 6 % водорода давление в объеме увеличивалось на 0,05 атм, причем изменение давления наблюдалось только на верхнем датчике, что можно трактовать как слабое горе-

Таблица 1

Редуцированные кинетические схемы горения водородно-воздушной смеси

1. Из работы [10]	2. Из работы [17]	3. Из работы [18]
$H_2+O_2=OH+OH$	$H_2 + O_2 = OH + OH$	$O + O + M = O_2 + M$
$OH+H_2=H_2O+H$	$OH + H_2 = H_2O + H$	$O + H + M = OH + M$
$H+O_2=OH+O$	$H + O_2 = OH + O$	$O + H_2 = H + OH$
$O+H_2=OH+H$	$H_2 + O = OH + H$	$O + HO_2 = OH + O_2$
$H+H+M=H_2+M$	$O + H_2O = OH + OH$	$O + H_2O_2 = OH + HO_2$
$H+O_2+M=HO_2+M$	$H + H + M = H_2 + M$	$H + O_2 + M = HO_2 + M$
$HO_2+HO_2=H_2O_2+O_2$	$H + O_2 + M = HO_2 + M$	$H + O_2 + O_2 = HO_2 + O_2$
$OH+OH+M=H_2O_2+M$	$OH + H + M = H_2O + M$	$H + O_2 + H_2O = HO_2 + H_2O$
$H+H_2O_2=H_2+HO_2$	$H_2 + HO_2 = H + H_2O_2$	$H + O_2 + N_2 = HO_2 + N_2$
	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$H + O_2 = O + OH$
	$H + HO_2 = OH + OH$	$H + H + M = H_2 + M$
	$H + HO_2 = H_2O + O$	$H + H + H_2 = H_2 + H_2$
	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	$H + H + H_2O = H_2 + H_2O$
	$O + HO_2 = OH + O_2$	$H + OH + M = H_2O + M$
	$OH + HO_2 = H_2O + O_2$	$H + HO_2 = O + H_2O$
	$OH + OH + M = H_2O_2 + M$	$H + HO_2 = O_2 + H_2$
	$H_2 + HO_2 = H_2O + OH$	$H + HO_2 = OH + OH$
	$H_2O + HO_2 = H_2O_2 + OH$	$H + H_2O_2 = HO_2 + H_2$
	$H + H_2O_2 = H_2O + OH$	$H + H_2O_2 = OH + H_2O$
	$OH + M = O + H + M$	$OH + H_2 = H_2O + H$
	$O + O + M = O_2 + M$	$OH + OH + M = H_2O_2 + M$
		$OH + OH = H_2O + O$
		$OH + HO_2 = H_2O + O_2$
		$OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$
		$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$

4. Из работы [19]	5. Из работы [20]	6. Из работы [21]
$O_2 + M = O + O + M$	$O + HO_2 = OH + O_2$	$H_2 + H_2 = H + H + H_2$
$H_2 + M = H + H + M$	$O + OH = H + O_2$	$H_2 + H_2O = H + H + H_2O$
$OH + M = O + H + M$	$H + HO_2 = OH + OH$	$H + H + H \rightarrow H_2 + H$
$H_2O + M = OH + H + M$	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	$O_2 + O_2 = O + O + O_2$
$H + O_2 + M = HO_2 + M$	$H + HO_2 = H_2O + O$	$O_2 + O = O + O + O$
$H_2O_2 + M = OH + OH + M$	$H + OH = O + H_2$	$O_2 + H_2O = O + O + H_2O$
$H_2 + O_2 = OH + OH$	$OH + HO_2 = H_2O + O_2$	$H + O + H_2 \rightarrow OH + H_2$
$H_2 + O_2 = H + HO_2$	$OH + OH = H_2O + O$	$H + O + O_2 \rightarrow OH + O_2$
$O_2 + H = OH + O$	$OH + H_2 = H + H_2O$	$H + O + H_2O \rightarrow OH + H_2O$
$H_2 + O = OH + H$	$OH + OH = H_2 + O_2$	$H_2O + O_2 = H + OH + O_2$
$H_2O + H = OH + H_2$	$HO_2 + H_2 = OH + H_2O$	$H_2O + H_2O = H + OH + H_2O$
$H_2O + O = H + HO_2$	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$H + OH + H_2 \rightarrow H_2O + H_2$
$H_2O + O = OH + OH$	$OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$	$H + OH + OH \rightarrow H_2O + OH$
$H_2O + O_2 = OH + HO_2$	$H + H_2O_2 = HO_2 + H_2$	$O_2 + H + H_2 \rightarrow HO_2 + H_2$
$H_2O + OH = H_2 + HO_2$	$H + H_2O_2 = OH + H_2O$	$O_2 + H + O_2 \rightarrow HO_2 + O_2$
$OH + OH = H + HO_2$	$O + H_2O_2 = OH + HO_2$	$O_2 + H + H_2O \rightarrow HO_2 + H_2O$
$OH + O_2 = O + HO_2$	$H + O_2 + H_2 = HO_2 + H_2$	$H_2O_2 + N_2 = OH + OH + N_2$
$H + H_2O_2 = H_2 + HO_2$	$H + O_2 + O_2 = HO_2 + O_2$	$H_2 + O_2 = H + HO_2$
$H + H_2O_2 = H_2O + OH$	$H + O_2 + H_2O = HO_2 + H_2O$	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$
$HO_2 + H_2O = H_2O_2 + OH$	$H + OH + M = H_2O + M$	$H_2 + OH = H + H_2O$
$OH + HO_2 = H_2O_2 + O$	$H + H + M = H_2 + M$	$OH + OH \rightarrow H_2O + O$
$H_2O + O_2 = H_2O_2 + O$	$O + O + M = O_2 + M$	$O_2 + H = OH + O$
$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$H + O + M = OH + M$	$H_2 + O \rightarrow OH + H$
$O + H_2 = OH + H$	$OH + OH + M = H_2O_2 + M$	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$
$O + H_2O = OH + OH$		$HO_2 + H \rightarrow OH + OH$
$O + H_2O = H_2 + O_2$		$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$
$O + HO_2 = OH + O_2$		$H + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2$
		$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$
		$H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$
		$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$
		$O + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$
		$H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$

ние, направленное снизу вверх. При концентрации водорода, равной 8 %, пиковое давление в камере достигало 2 атм и распространялось вначале вверх и горизонтально, а затем и вниз. Когда концентрация водорода достигала 10 %, пиковое давление в камере увеличивалось до 3,2 атм, а пламя распространялось уже изотропно и наблюдалось полное сгорание смеси.

В настоящее время является общепринятым и приводится в фундаментальных монографиях и обзорах (например, [16, 26]) значение нижнего концентрационного предела воспламенения, равное $C_{\min} = 4\%$ водорода при нормальных условиях для свежей смеси. Представленная величина является фактически некоторым принятым характерным значением. Как было показано выше на примере работы [25], результаты реальных физических измерений напрямую зависят от условий проведения экспериментов и отличаются от принятых 4 %. Зависимость нижнего концентрационного предела от постановки экспериментов подтверждается и в официальном отчете МАГАТЭ [1]. Эксперименты, проводимые в больших объемах, дают несколько меньшее значение порога воспламенения [16]. Порог воспламенения уменьшается с ростом температуры и возрастает с ростом давления водородно-воздушной смеси [16]. В принципе, возможны и другие, еще не рассмотренные ситуации, приводящие к отклонениям нижнего порогового значения от принятых 4 %.

В большинстве экспериментальных работ для интерпретации результатов, как правило, дополнительно проводились расчеты адиабатического равновесного давления при постоянном объеме [2, 25, 26]. Совпадение измеренных и расчетных значений давления позволяло определить концентрационный предел, при котором горение захватывало весь объем камеры. В экспериментах [25] такое совпадение наблюдалось при концентрации водорода 10 % и выше. При меньших концентрациях водорода в смеси рассчитанные и измеренные значения давления значительно расходились. Этот результат достаточно очевиден, так как при концентрациях водорода, меньших полученного 10 %-ного предела, процесс, как показали эксперименты, не являлся равновесным. Для получения более детальной картины воспламенения водородно-воздушных смесей были проведены расчеты горения бедных смесей на основе полной системы уравнений газовой динамики горения, описанной в следующем разделе данной работы.

Среди собственных характеристик горения, определяющих критерий воспламенения, ведущим параметром является время индукции. Расчетное значение этой характеристики зависит от выбранной модели кинетики химических превращений промежуточных радикалов. Для бедных смесей, когда температура на начальной стадии

воспламенения ниже “второго продленного предела воспламенения” ($T \sim 1000$ K), время индукции чрезвычайно чувствительно даже к малым изменениям температуры, что объясняет, в частности, наблюдаемую в экспериментах нестабильность при воспламенении и распространении пламени вблизи нижнего концентрационного предела [27]. При численном моделировании высокая чувствительность к температуре обуславливает сильную зависимость времени индукции от выбора математической модели химической кинетики. Для оценки возникающего в этом случае разброса результатов было рассчитано время индукции для водородно-воздушной смеси по шести представленным выше в таблице химическим схемам. Рассчитанные в широком диапазоне температур времена индукции приведены на рис. 1. Для сравнения здесь же указаны и известные экспериментальные результаты.

На рис. 1 видно, что результаты, полученные на основе различных редуцированных уравнений химической кинетики, достаточно близки друг к другу, хорошо согласуются с данными экспериментов и, как следовало ожидать, значительно отличаются от результатов расчета времени индукции, полученных исходя из одноступенчатого уравнения Аррениуса, константы которого были подобраны таким образом, чтобы по возможности более точно воспроизвести ширину фронта пламени и нормальную скорость горения. Полученное отличие под-

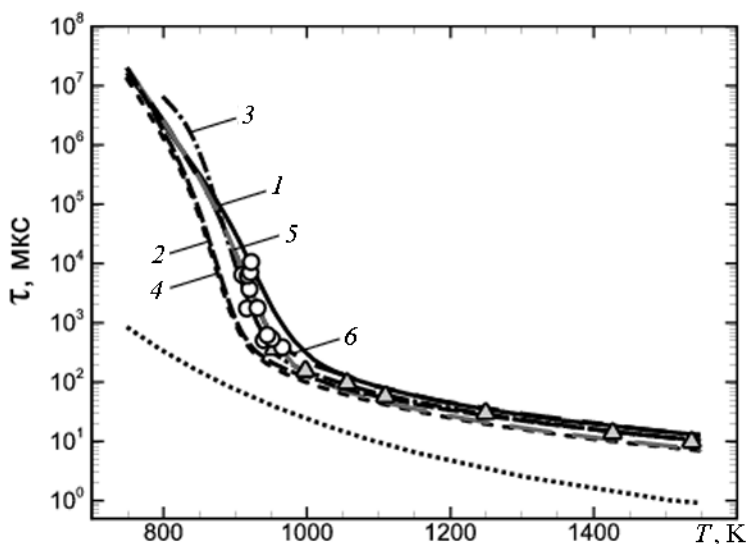


Рис. 1. Зависимость времени индукции в стехиометрической водородно-воздушной смеси от температуры при нормальном давлении:

1–6 – расчетные данные, полученные по различным редуцированным схемам и по одношаговой аррениусовской схеме (7). Кинетические уравнения взяты из работ [10] (1), [17] (2), [18] (3), [19] (4), [20] (5), [21] (6); ○ – экспериментальные значения для времени индукции [22] и Δ [23]

тверждает возможность серьезных ошибок при использовании критерияльных характеристик горения, полученных с использованием одноступенчатой схемы химической кинетики. Все выбранные редуцированные схемы лучше всего воспроизводят данные о времени индукции при высоких температурах в области выше “второго продленного предела воспламенения” (область перегиба кривых времени индукции на рис. 1, лежащая в интервале температур 900–1000 К). Вместе с тем участок, отвечающий малым температурам воспламенения и большим временам индукции, наименее точно определяется экспериментально и, соответственно, получается большой разброс в результатах при расчетах по разным системам уравнений химической кинетики.

Сопоставление результатов, полученных по разным химическим схемам, позволило выбрать систему редуцированных уравнений [10] как одну из самых экономичных при достаточно хорошем описании времени индукции во всем интервале температур.

Выше были приведены результаты физических экспериментов по определению нижнего концентрационного предела воспламенения водородно-воздушной смеси. Найдем теперь эту характеристику методами вычислительного эксперимента. В этом случае задачу можно идеализировать так, чтобы в явном виде определить роль отдельных ведущих факторов. Главным фактором, влияющим на порог воспламенения, является время индукции горючей смеси. Однако поджиг смеси требует дополнительного стороннего энергозвложения. Относительный вклад этого энергозвложения в энергетику и динамику среды для бедных смесей может быть значительным, что способно исказить значение порога воспламенения. Для исключения сторонних влияний задачу о воспламенении водородно-воздушной смеси рассмотрим в постановке, аналогичной классической задаче Я.Б. Зельдовича о развитии спонтанной волны воспламенения на градиенте времени индукции [28] (в нашем случае на градиенте концентрации водорода). В зависимости от объемной доли водорода в смеси инициирование горения, т.е. накопление необходимого количества радикалов с их дальнейшей рекомбинацией и выделением энергии, происходит на разных временных масштабах. Таким образом, при заданной постоянной температуре, при которой ожидается воспламенение стехиометрической смеси, можно построить пространственно неоднородное распределение (градиент) концентрации водорода (что в данном случае эквивалентно градиенту времени индукции), на котором согласно механизму Зельдовича может сформироваться спонтанная волна горения, распространяющаяся из точки с минимальным временем индукции в сторону с максимальным временем индукции. Механизм распространения такой волны обусловлен только кинетикой протекания цепной реакции

воспламенения. В точке градиента, где преобладающей становится роль диффузионного механизма, спонтанная волна перестанет существовать, а распространение температурной волны происходит за счет теплопроводности и диффузии. В классической постановке задачи о температурном градиенте [15] это определялось ограничением на скорость спонтанной волны реакции. Если $U_{sp} < U_n$, спонтанная волна медленнее волны горения, распространяющейся с нормальной скоростью U_n , так что диффузионные процессы протекают быстрее, а следовательно воспламенение не реализуется.

Расчеты развития спонтанной волны горения на градиенте концентрации водорода проводились при следующих начальных условиях: состав водородно-воздушной смеси изменялся вдоль градиента от стехиометрического до чистого воздуха, где концентрация водорода равна нулю; начальная температура 1200 К; протяженность градиента 0,5 м. Результаты расчетов представлены на рис. 2 и 3.

На рис. 2 показано изменение во времени скоростей фронта волны реакции и фронта температурной волны при их распространении вдоль градиента концентрации водорода. При этом положение фронта волны реакции определялось по максимальному градиенту энерговыделения, а положение температурного фронта определялось по максимальному градиенту температуры. На рисунке видно, что примерно в момент времени 0,06 мс кривая скорости волны реакции терпит сильный излом и начинает значительно отставать от скорости температурной волны (на интервале 0,06–0,07 мс), что указывает на смену режима горения.

Режим 1 на рис. 2 соответствует распространению спонтанной волны реакции вдоль градиента концентрации. В этом режиме динамика

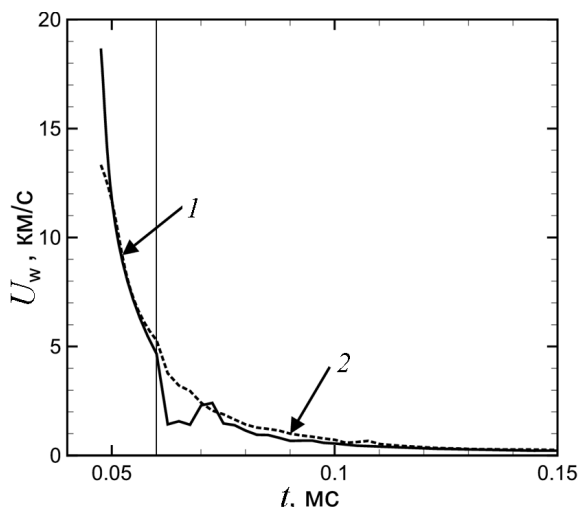


Рис. 2. Эволюция скоростей волны реакции (сплошная линия) и температурной волны (штриховая); цифры соответствуют режимам горения

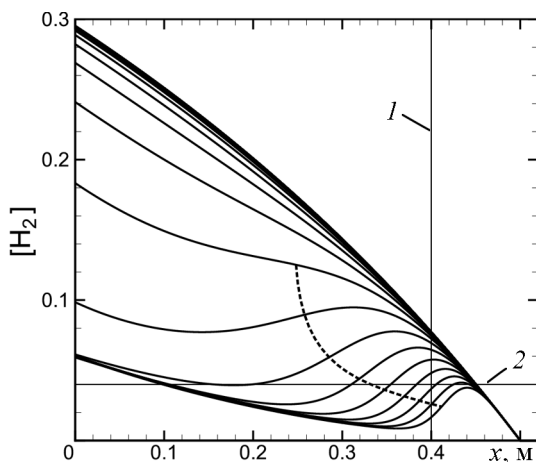


Рис. 3. Профили относительной концентрации водорода в разные моменты времени (через каждые 2,5 мкс до 62,5 мкс):

1 — положение фронта в момент времени, выделенный на рис.2 как предел существования спонтанной волны реакции; 2 — концентрация водорода 4%; штриховая линия — положение фронта спонтанной волны реакции в различные моменты времени

температурной волны полностью определяется динамикой волны реакции. Температурный фронт является следствием выделения энергии в зоне реакции и непосредственно связан с ней. Режим 2 соответствует перераспределению температуры и массы в пространстве за счет теплопроводности и диффузии. Энерговыделение здесь имеет место только в результате протекания обратных реакций в продуктах горения, возникших в объеме за фронтом спонтанной волны реакции. Соответственно перемещение в пространстве границы раздела продуктов горения и воздуха происходит за счет гидродинамического переноса массы и определяет скорость фронта реакции. В этой области скорость температурной волны становится больше скорости волны реакции, что явно иллюстрирует смену ведущего механизма — кинетического спонтанного механизма на диффузионный. В момент времени 0,12 мс в воздух выходит сформированная ранее за фронтом спонтанной волны волна сжатия, вовлекающая температурную и диффузионную волны в поток за своим фронтом; на этой стадии наблюдается вновь синхронизация движения волн реакции и температуры.

Моменту времени 0,06 мс на рис. 2 соответствует точка 0,392 м на рис. 3, которой в этот момент времени достигает фронт реакции (максимум градиента концентрации в этот момент времени находится в точке 0,4 м). На рис. 3 видно, что когда фронт реакции располагается в окрестности точки 0,4 м (вертикальная тонкая линия), концентрация перед фронтом в максимуме составляет величину, чуть превосходящую 4%. Таким образом, сопоставляя ход процесса, представленный

на рис. 2 и 3, можно заключить, что при достижении в среде концентрации водорода порядка 4 % и менее спонтанная волна вырождается. Это говорит о том, что в заданных условиях при концентрации водорода ниже 4 % воспламенения нет, что соответствует известным данным [16, 25, 26]. Принципиальным отличием от предыдущих работ, однако, является то, что в принятом в настоящей работе подходе при расчете воспламенения отсутствуют какие-либо сторонние воздействия, гидродинамические и диссипативные факторы (до момента вырождения волны реакции волна сжатия отстает от волны реакции и не влияет на нее). Фактически найденный при таком подходе концентрационный предел определяется только ситуацией, когда концентрация одного из компонентов горючей смеси (водорода) становится недостаточной, чтобы поддерживать протекание экзотермической химической реакции. Таким образом, полученное значение мольной доли водорода в водородно-воздушной смеси 4 %, по-видимому, можно считать фундаментальным нижним концентрационным пределом возникновения экзотермической реакции или локального горения, который соответствует заданной температуре в области энергосложения — температуре поджига T^* (в данном случае $T^* = 1200$ К). Проведенные дополнительные расчеты при различных значениях температуры позволили получить более полную зависимость нижнего концентрационного предела возникновения локального горения водородно-воздушной смеси от температуры поджига, представленную на рис. 4. Естественно, возникающие в реальных условиях геометрические (размерные) и диссипативные факторы могут повышать значение этого предела, что и отмечено в приведенных ранее экспериментальных данных.

Воспламенение в концентрационно однородной и неоднородной смесях. Представленные в предыдущем разделе расчеты нижнего концентрационного предела возникновения локального горения получены путем анализа распространения спонтанной волны горения. Нульмерное (основанное на

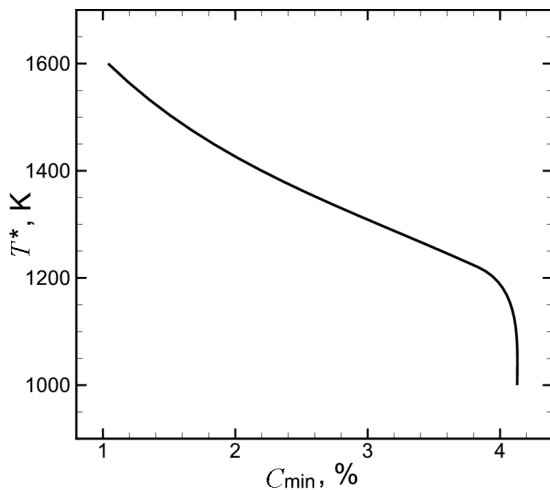


Рис. 4. Значения нижнего концентрационного предела, при котором возможно возникновение волны реакции при заданной температуре поджига T^*

решении только уравнений химической кинетики) численное моделирование горения водородно-воздушной смеси, вызванное начальным энерговлжением, подтвердило возникновение экзотермической реакции в смесях, начиная с концентрации водорода 4 %. Это проявлялось в дополнительном увеличении температуры по отношению к начальной в области энерговлжения, что видно на рис. 5.

Для анализа процессов распространения пламени от области локального горения расчеты проводились в одномерной постановке инициирования горения путем начального энерговлжения в область поджига однородной смеси заданного состава. Инициирование проводилось в равномерно прогретом до 1500 К слое шириной 2 см. Полученное в расчетах дополнительное повышение температуры в области энерговлжения не означает, что такое инициирование непосредственно ведет к формированию самоподдерживающейся волны горения, распространяющейся по смеси заданного состава. Обычно для водородно-воздушной смеси при нормальных условиях предел устойчивого горения определяется как величина в области 10 % содержания водорода в смеси [16]. Расчеты поджига однородных (равномерно перемешанных) смесей, проведенные с меньшим содержанием водорода показали, что в этом случае волна устойчивой реакции не формируется, а возникающее на начальной стадии горение постепенно затухает или ведет себя нестабильно, периодически вспыхивая и затухая (нестабильные режимы характерны при концентрации водорода от 8 до 10 %). Температурная волна из области энерговлжения распространяется за счет теплопроводности, а продукты горения, образующиеся в

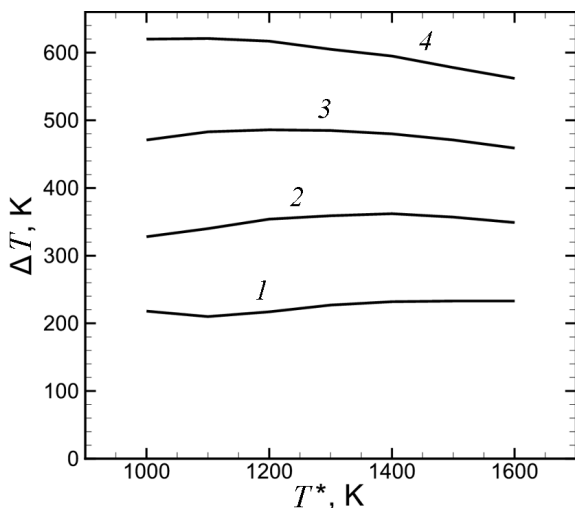


Рис. 5. Изменение температуры за счет инициирования реакции горения в зависимости от температуры поджига T^* для смесей разных составов: 1, 2, 3 и 4 соответствуют концентрации водорода в смеси 4, 6, 8 и 10 %

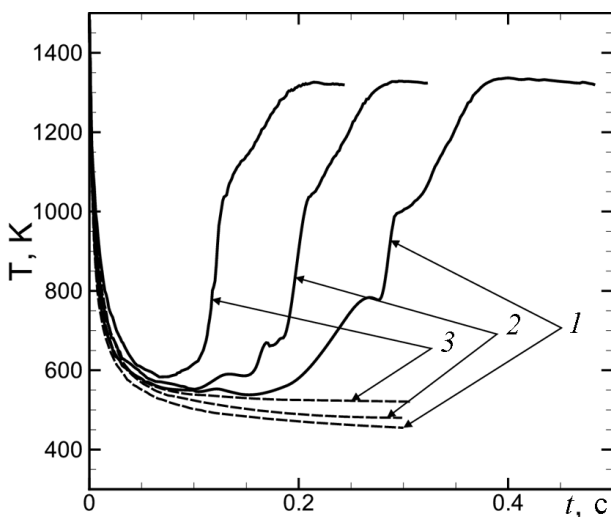


Рис. 6. Эволюция температуры за фронтом волны диффузии в случае равномерного распределения концентрации (штриховая) и за фронтом волны реакции в случае градиента концентрации (сплошная): 1, 2, 3 соответствуют концентрации водорода в смеси 4, 6 и 8 %

результате возникновения в этой области химической реакции, выносятся из нее волной диффузии. Временной ход температуры на фронте тепловой волны для равномерно перемешанных смесей представлен на рис. 6 штриховыми линиями. На рис. 7 цифрой 1 отмечены кривые распределения в пространстве температуры и концентрации радикала OH для однородной смеси с содержанием водорода 4 %. Для смесей с 6 и 8 %-ными концентрациями водорода кривые температуры

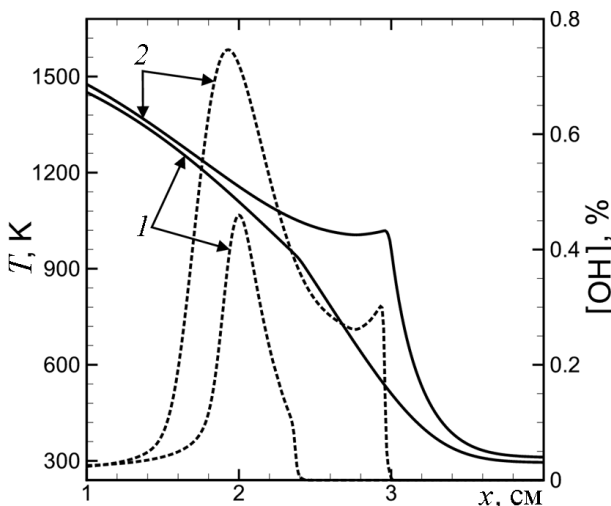


Рис. 7. Профили температуры (сплошные линии) и концентрации радикала OH (штриховые), сформированные в ходе распространения волн теплопроводности и диффузии в однородной среде с концентрацией водорода 4 % (1) и в неоднородной среде с распределением концентрации от 4 до 15 % (2)

и концентрации качественно совпадают с приведенными на рис. 7, но смещены для того же момента времени по направлению распространения процесса. Это естественно, так как из рис. 5 следует, что с ростом концентрации водорода растет и энерговыделение за счет химической реакции, увеличивая тем самым скорость тепломассопереноса. Ход рассчитанных кривых на рис. 7 показывает, что с течением времени в среде с концентрацией водорода 4 % не создаются условия, необходимые для полной реализации цепной реакции. В результате энерговыделение в смеси весьма мало, и энергия, локализованная на начальной стадии процесса в области поджига, рассеивается с течением времени и монотонно спадает от точки энерговложения в пространстве.

В расчете с 10 %-ной мольной долей водорода наблюдается формирование устойчивой волны реакции, и возникает самоподдерживающийся режим распространения пламени. При распространении пламени, однако, возникает диффузионно-тепловая неустойчивость, что обуславливает существенно нестационарный характер процесса. Таким образом, из проведенной серии расчетов за нижний концентрационный предел воспламенения водородно-воздушной смеси, понимаемый в соответствии с определением государственного стандарта, следует принять 10 % содержания водорода в смеси. В то же время концентрация водорода, равная 4 %, хотя и является порогом возбуждения реакции, не создает условия, необходимые для распространения пламени, и тем самым лежит ниже порога воспламенения. Принципиальным, однако, является то, что между полученными пороговыми значениями концентрации как в экспериментах, так и в проведенных расчетах горение наблюдается, хотя и носит нестабильный вспыхивающий характер. Прогноз дальнейшего развития таких режимов горения, по-видимому, не может быть надежным, особенно для неоднородных по концентрации смесей. Таким образом, для задач пожарной и взрывобезопасности в этом случае представляется целесообразным за предел воспламенения принять нижнее пороговое значение концентрации 4 %.

Для анализа воспламенения смеси в среде с неоднородной концентрацией водорода была проведена серия расчетов в следующей постановке. Область начального энерговложения, как и прежде, имела ширину 2 см и температуру 1500 К. Концентрация водорода в этой области задавалась в интервале 4–8 % и считалась однородной. На границе области задавался линейный рост концентрации, в результате этого концентрация водорода возрастала до 15 % на пространственном масштабе в 1 см. Результаты расчетов представлены на рис. 6 и 7 сплошными линиями. Видно, что во всех рассмотренных вариантах возникает самоподдерживающийся режим распространения пламени.

Наблюдается рост температуры и выход ее на уровень, соответствующий температуре продуктов горения в 15 %-ной смеси водорода с воздухом. При этом отметим, что если в области поджига полностью исключить присутствие водорода, а следовательно, и дополнительное энерговыделение за счет экзотермической реакции, то возгорание смеси может возникнуть только в случае, когда концентрация водорода в области энерговыделения за счет диффузии превысит 4 %, в то время как уменьшающаяся за счет теплопроводности температура в этой области еще будет обеспечивать время индукции, меньшее по сравнению с временем диссипации энергии.

Более детальный анализ перехода к стационарному режиму горения на градиенте нарастающей концентрации показывает, что, как видно из анализа сплошных кривых на рис. 6, процесс проходит через несколько стадий. Тепловая волна распространяется из области энерговыделения вдоль градиента концентрации из области наиболее бедной смеси в область менее бедной смеси. В области с концентрацией водорода, меньшей 8 %, скорость распространения волны реакции с учетом малого энерговыделения за счет химической реакции практически совпадает со скоростью распространения теплоты в среде от зоны энерговыделения. Далее в области нарастания концентрации водорода до 10–11 % наблюдаются ускорение тепловой волны и перестройка профиля температуры, связанные со стартом интенсивных химических реакций во фронте тепловой волны. В диапазоне концентраций 8–10 % в водородно-воздушной смеси реализуются неустойчивые режимы горения, что связано с конкуренцией теплового и диффузионного механизмов распространения пламени. При преодолении предела в 10–11 % формируется устойчивая волна горения, в которой волна реакции и тепловая волна распространяются совместно в виде самоподдерживающегося комплекса. Таким образом, в случаях старта тепловой волны из области с содержанием водорода менее 8 % наблюдаются три характерные стадии: 1) распространение теплоты в слабо реагирующей среде, 2) возникновение неустойчивого горения, 3) формирование устойчивого режима горения. При выделении энергии поджига в области 8–10 %-ной концентрации водорода воспламенение непосредственно рождает неустойчивую волну горения. Такая волна, распространяясь вдоль градиента концентрации в сторону менее бедных смесей, очень скоро переходит в устойчивую волну горения (см. рис. 6). При зажигании смеси в области с концентрацией водорода более 11 % вслед за воспламенением непосредственно следует формирование устойчивой волны горения.

Отметим, что задача о распространении тепловой волны вдоль градиента концентрации позволяет визуализировать пределы существования и устойчивости волн горения, так как эволюция профиля тепловой

волны (см. рис. 6) полностью определяется особенностями воспламенения в смесях различного состава.

Заключение. Результаты вычислительных экспериментов показали, что 4%-ная молярная доля водорода определяет нижний предел возникновения цепной экзотермической реакции окисления водорода в водородно-воздушной смеси при нормальных условиях и температуре поджига порядка 1200 К. Однако такая концентрация не способна обеспечить самоподдерживающуюся реакцию и, следовательно, не является по определению нижним пределом воспламенения. Реакция в этом случае затухает при удалении от места поджига. При дальнейшем увеличении молярной доли водорода в однородной среде возникает неустойчивое горение. Самоподдерживающееся устойчивое распространение пламени получено только при достижении концентрации водорода $\sim 10\%$, что близко к результату, указанному в [1]. Приведенные критерии, однако, играют роль только для однородных по концентрации смесей. При наличии неравномерного в объеме распределения концентрации инициирование реакции в области, заполненной смесью, с концентрацией водорода ниже предела воспламенения, может тем не менее привести к инициированию волны горения в более богатой смеси, что обеспечивает воспламенение, как это показано на рассмотренном примере воспламенения неоднородной смеси.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ 11-08-00839-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mitigation of hydrogen hazards in severe accidents in nuclear power plants. IAEA-TECDOC-1661, IAEA, Vienna, 2011.
2. Fernandez-Galisteo D., Sanchez A. L., Lilian A., Williams F. A. One-step reduced kinetics for lean hydrogen-air deflagration // Combust. Flame. – 2009. – Vol. 156. – P. 985–996.
3. Иванов М. Ф., Киверин А. Д., Гальбурт В. А. Об одном способе ускорения перехода от дефлаграции к детонации в газообразных горючих смесях // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. // – 2008. – № 4. – С. 38–45.
4. Иванов М. Ф., Киверин А. Д., Рыков Ю. В. Особенности распространения пламени в замкнутых объемах // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2010. – № 1. – С. 21–38.
5. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. – М.: Физматлит, 2003. – 351 с.
6. McBride B. J., Gordon S., Reno M. A. Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species // NASA Technical Memorandum 4513. – 1993. – 89 p.
7. Белоцерковский О. М., Давыдов Ю. М. Метод крупных частиц в газовой динамике. Вычислительный эксперимент. – М.: Наука, 1982. – 392 с.
8. Liberman M. A., Ivanov M. F., Peil O. E., Valiev D. M., Eriksson L. -E. Numerical modeling of the propagating flame and knock occurrence in spark-ignition engines // Combust. Sci. and Tech. – 2005. – Vol. 177. – No 1. – P. 151–182.

9. Liberman M. A., Ivanov M. F., Valiev D. M., Eriksson L. -E. Hot spot formation by the propagating flame and the influence of EGR on knock occurrence in SI engines // *Combust. Sci. and Tech.* – 2006. – Vol. 178. – No. 9. – P. 1613–1647.
10. Ivanov M. F., Kiverin A. D., Liberman M. A. Hydrogen-oxygen flame acceleration and transition to detonation in channels with no-slip walls for a detailed chemical reaction model // *Physical review E.* – 2011. – Vol. 83. – P. 056313-1–056313-16.
11. Kagan L., Sivashinsky G. The transition from deflagration to detonation in thin channels // *Combustion flame.* – 2003. – Vol. 134. – P. 389–397.
12. Liberman M. A., Ivanov M. F., Peil O. E., Valiev D. M., Eriksson L. -E. Numerical studies of curved stationary flames in wide tubes // *Combust. Theory and Modelling.* – 2003. – Vol. 7. – P. 653–676.
13. Oran E. S., Gamezo V. N. Origins of the deflagration-to-detonation transition in gas-phase combustion // *Combust. Flame.* – 2007. – Vol. 148. – P. 4–47.
14. Kassoy D. R., Kuehn J. A., Nabity M. W., Clarke J. F. Detonation initiation on the microsecond time scale: DDTs // *Comb. Theor. Modelling.* – 2008. – Vol. 12. – No 6. – P. 1009–1047.
15. Liberman M. A., Kiverin A. D., Ivanov M. F. Regimes of chemical reaction waves initiated by nonuniform initial conditions for detailed chemical reaction models // *Physical review E.* – 2012. – Vol. 85. – P. 056312-1–056312-11.
16. Гельфанд Б. Е., Попов О. Е., Чайванов Б. Б. Водород: параметры горения и взрыва. – М.: Физматлит. – 2008. – 288 с.
17. Бохон Ю. А., Гальбурт В. А., Гостинцев Ю. А. и др. Развитие взрыва газовой смеси за ударными волнами / Препринт ИВТАН № 2-416. – М., 1998. – 59 с.
18. GRI-Mech3.0/ http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/version30/text30.html #cite
19. Starik A. M., Titova N. S. Kinetics of detonation initiation in the supersonic flow of the H₂–O₂ (air) mixture in O₂ molecule excitation by resonance laser radiation // *Kinetics and Catalysis.* – 2003. – Vol. 44. – P. 28–39.
20. Порохов N. A. Influence of nonequilibrium excitation on ignition of hydrogen-oxygen mixtures. *Thermophys. // High Temp.* – 2007. – Vol. 45. – P. 296–31.
21. Shatalov O. P., Ibragimova L. B., Pavlov V. A., et al. Analysis of the kinetic data described oxygen-hydrogen mixtures combustion // *Proceedings of the European Combustion Meeting.* – 2009. – P. 811376.
22. Slack M., Grillo A. Investigation of hydrogen-air ignition sensitized by nitric oxide and nitrogen dioxide // *NASA Report CR-2896.* – 1977.
23. Schultz E., Shepherd J. Validation of detailed reaction mechanisms for detonation simulation / *Cal. Inst. of Tech. Graduate Aeronautical Lab. Tech. Rep. FM 99-5.* – 2000. – 230 p.
24. Coward H. F., Jones G. W. Limits of flammability of gases and vapors / *Bulletin 503, US Bureau of Mines.* – 1952.
25. Cashdollar K. L., Zlochower I. A., Green G. M., Thomas R. A., Hertzberg M. Flammability of methane, propane, and hydrogen gases // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries.* – 2000. – Vol. 13. – No. 3–5. – P. 327–340.
26. Flame acceleration and deflagration-to-detonation transition in nuclear safety. State-of-the Art Report, OCDE-Nuclear Safety, NEA/CSNI/R, 2000.
27. Kuznetsov M., Liberman M., Matsukov I. Experimental study of the preheat zone formation and deflagration to detonation transition // *Combustion Science and Technology.* – 2010. – Vol. 182. – No. 11–12. – P. 1628–1644.

28. З е л ь д о в и ч Я. Б. Классификация режимов экзотермической реакции в зависимости от начальных условий // Препринт ин-та химической физики АН СССР. – Черногловка. – 1978. – 7 с.

Статья поступила в редакцию 13.09.2012

Михаил Федорович Иванов — д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией Объединенного института высоких температур РАН. Автор более 200 научных работ в области вычислительной физики, физики плазмы, физической газодинамики.

M.F. Ivanov — D. Sc. (Phys.-Math.), professor, head of laboratory of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences. Author of more than 200 publications in the field of computational physics, plasma physics, physical gas-dynamics.

Алексей Дмитриевич Киверин — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Объединенного института высоких температур РАН. Специалист в области вычислительной физики, физической газодинамики.

A.D. Kiverin — Ph. D. (Phys.-Math.), researcher of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences. Specializes in the field of computational physics, physical gas-dynamics.

Анна Евгеньевна Смыгалина — студентка МГТУ им.Н.Э.Баумана. Стажер-исследователь Объединенного института высоких температур РАН. Специализируется в области вычислительной физики, физической газодинамики.

A.Ye. Smygalina — student of the Bauman Moscow State Technical University. Researcher-trainee of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences. Specializes in the field of computational physics, physical gas-dynamics.