

Изучение воспламенения бедных смесей водорода с воздухом для задач обеспечения безопасности Белорусской АЭС



Юлия Кисель,
инженер лаборатории
физико-химической
гидродинамики Института
тепло- и массообмена
имени А.В. Лыкова НАН
Беларуси



Павел Кривошеев,
заведующий лабораторией
физико-химической
гидродинамики Института
тепло- и массообмена
имени А.В. Лыкова
НАН Беларуси, кандидат
физико-математических
наук

В последнее время наблюдается неуклонный рост спроса на безуглеродные энергоносители, такие как водород и топливо на его основе. С одной стороны, преимущества очевидны – это чистота продуктов окисления (сгорания) водорода и чрезвычайно высокая удельная теплота, выделяемая при этом, которая в несколько раз превышает такую для углеводородных топлив, как газообразных, так и жидких (120–140 Мдж/кг – для водорода, 35 Мдж/кг – для природного газа, около 50 Мдж/кг – для метана, 47–48 Мдж/кг – для бензина и т.д.). С другой стороны, высокая реакционная способность, широкий диапазон концентрационных пределов распространения пламени (от 4 до 80% по составу), низкая энергия воспламенения водородно-воздушных смесей (около 17 мкДж), а также склонность к переходу от медленного горения к детонации в совокупности означают, что использование водорода на практике связано с серьезной пожаро- и взрывоопасностью при малейшей его утечке. Из-за низкой молекулярной массы водород обладает большой скоростью звука и способностью к диффузии, легко просачивается через малейшие дефекты уплотнения. Опасность усугубляется тем фактом, что водородное пламя практически не светится, что затрудняет визуальное обнаружение и оптический мониторинг.

Помимо аспектов, связанных с целенаправленным использованием водорода в качестве энергоносителя, существует отдельная тема обеспечения водородной пожаро- и взрывобезопасности на атомных электростанциях (АЭС). Эта проблема носит всеобъемлющий характер, поскольку риск воспламенения или взрыва водородно-воздушных смесей различной интенсивности возможен при различных режимах эксплуатации станции. Даже в штатной ситуации в теплоносителе первого контура реакторной установки вследствие радиолиза, термоллиза и других физических и технологических процессов всегда присутствует водород. Особую опасность представляет его массированное неконтролируемое выделение при тяжелых авариях. При аварийной разгерметизации контуров охлаждения начинается экзотермическая реакция окисления циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов водяным паром, при этом образуется огромное количество водорода (по некоторым оценкам, до 4 т, со средней скоростью около 1 кг в сек.). Он, скапливаясь внутри (в основном под куполом) защитной оболочки реактора, в смеси с воздухом представляет серьезную угрозу в случае воспламенения и взрыва. Возникающие при этом нагрузки способны разрушить защитную оболочку и привести к выбросу радиоактивных продуктов в окружающую атмосферу (что, собственно, и произошло на Чернобыльской АЭС и АЭС Фукусима-1).

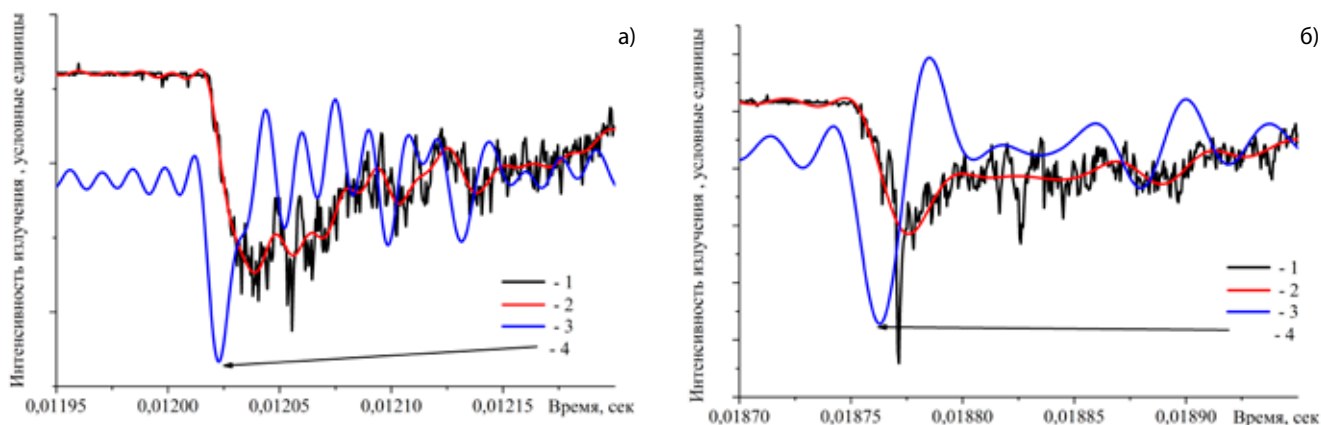


Рис. 1. Типичные сигналы (осциллограммы) фотоэлектронного умножителя, регистрируемые в эксперименте, и результаты их обработки для определения времени задержки воспламенения: 1 – исходный сигнал; 2 – сигнал после обработки с использованием быстрого преобразования Фурье; 3 – сигнал после процедуры дифференцирования; 4 – положение пика, по которому определялось время задержки воспламенения

Спецификой прогноза тяжелых аварий и оценки их последствий является принципиальная невозможность как проведения натурных крупномасштабных экспериментов, так и прямого переноса результатов лабораторных испытаний на реальные условия развития чрезвычайной ситуации. В связи с этим возрастает роль вычислительного эксперимента и повышаются требования к качеству численного моделирования физических явлений. Особенность исследуемых процессов заключается в существенном различии характерных пространственно-временных масштабов газодинамических течений и химических реакций, а также в значительном влиянии геометрических факторов на характеристики газодинамических возмущений и определяемые ими условия перехода горения в детонацию.

Помимо решения системы уравнений газовой динамики необходимо учитывать и химические схемы окисления водорода, так называемые детальные кинетические механизмы (ДКМ). Они представляют собой подробнейшее описание процесса превращения исходных реагентов в продукты, включающее в себя как можно более полное отображение реакций, состава и свойств промежуточных веществ, переходных состояний, а также констант. Существует множество детальных кинетических механизмов окисления водорода, которые различаются как количеством задействованных химических компонентов (включая промежуточные), так и числом реакций, в которые эти компоненты могут вступать. В простейших моделях применяется одностадийная брутто-реакция, далее следуют механизмы, использующие 6 либо 7 компонент и 7 реакций, а более слож-

ные включают в себя более 100 прямых и обратных реакций и несколько десятков химических компонентов. Кроме того, в ряде случаев коэффициенты прямых и обратных реакций заданы напрямую, в то время как в некоторых моделях они вычисляются непосредственно через константы химического равновесия. Часть моделей специально создавались для учета зависимости скорости протекания химических реакций от давления. Валидация каждого ДКМ проходит посредством сравнения результатов численного моделирования с собственными и представленными в литературе экспериментальными данными и подбора параметров констант скорости элементарных реакций. Все механизмы не являются универсальными, поскольку они создавались под конкретные научно-исследовательские и конструкторские проекты. Их применимость к процессам горения при других (более широких) условиях воспламенения смесей водорода может приводить к заметным расхождениям результатов расчетов с данными эксперимента. К примеру, огромное количество моделей разрабатывалось под задачи сверхзвукового горения в камерах сгорания различных прямоточных воздушно-реактивных двигателей и для камер сгорания жидкостных ракетных двигателей, где условия (при высоком давлении, температуре и скорости подачи реагентов) существенным образом отличаются от картины сгорания, к примеру, в случае утечки водорода в окружающее пространство при нормальном давлении.

Применительно к обеспечению пожаровзрывобезопасности, в том числе на АЭС, не требуется универсальности ДКМ. Водород в смеси с воздухом способен воспламеняться вблизи нижнего

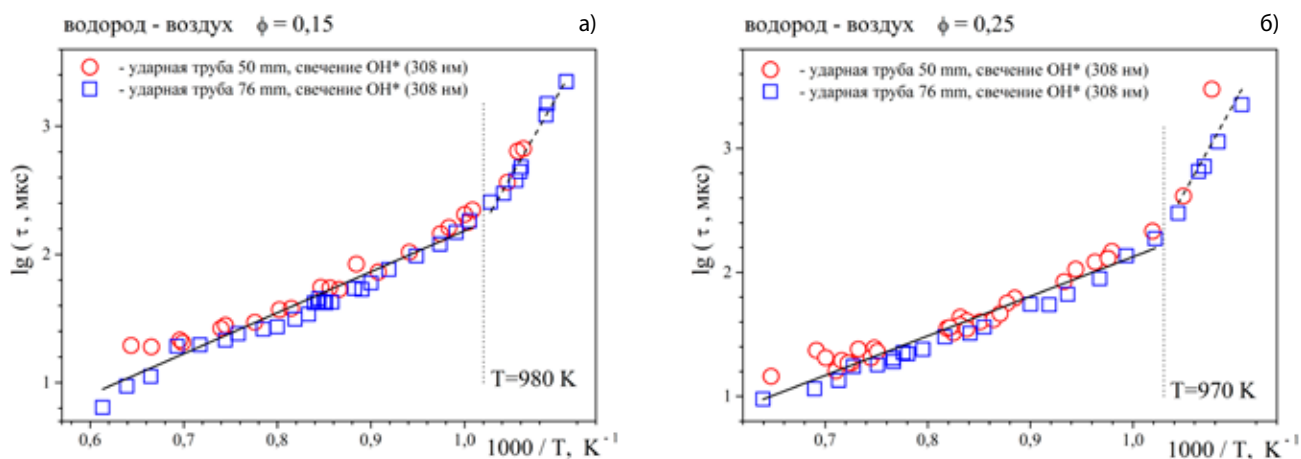


Рис. 2. Зависимость задержки воспламенения от обратной температуры для бедных смесей водорода с воздухом в диапазоне температур 902–1630 К и давлении за отраженной волной 1 атм, $\phi=0,15$ (а) и $\phi=0,25$ (б)

концентрационного предела воспламенения, то есть в бедных и ультрабедных составах при атмосферном давлении. В этом случае процесс характеризуется относительно малым выделением тепла, что сказывается на особенностях распространения пламени. На АЭС химические превращения происходят в замкнутом пространстве помещений и реакторного зала и ограничены давлением, не превышающим предельные значения, при которых конструкции станции могут быть разрушены.

Отсутствуют данные о детальном кинетическом механизме воспламенения ультрабедных и бедных смесей водорода при нормальном давлении, практически нет информации о подобных опытах и в литературе. Мы поставили перед собой задачу – экспериментально исследовать воспламенение бедных смесей водорода с воздухом при нормальном давлении, провести численное моделирование с использованием различных детальных кинетических механизмов и выбрать наиболее подходящий механизм. Устройство примененной для этого установки (ударной трубы) достаточно простое. Обычно она представляет собой трубу круглого сечения, разделенную диафрагмой на секцию низкого давления и более длинную – высокого. В первой находится исследуемый газ, а вторая заполняется максимально легким толкающим газом (гелий, реже – водород). Под созданным высоким давлением в некоторый момент времени разрывается диафрагма, и толкающий газ начинает расширяться в камеру низкого давления, сжимая перед собой исследуемый газ, по которому бежит ударная волна, представляющая собой распространяющийся по среде фронт резкого, почти мгновенного изменения ее параметров: плотности,

давления, температуры. Проходя по исследуемому газу, ударная волна мгновенно нагревает его, и происходит резкий скачок давления. Затем она отражается от торца ударной трубы и распространяется в обратном направлении по смеси, уже нагретой падающей ударной волной. За отраженной ударной волной температура и давление газа гораздо выше, чем за падающей, что в совокупности дает возможность изучить физико-химические превращения в системе.

Основным параметром, описывающим процесс горения различных топлив, является задержка воспламенения (время индукции). Данная величина при определенной температуре, давлении и избытке/недостатке окислителя характеризует реакционную способность смеси. Значение ее можно получить экспериментально и теоретически. Задержка воспламенения, вычисленная экспериментально, может применяться как для решения практических задач, так и для изучения кинетики химических реакций при горении. В данной работе значение задержки воспламенения определялось как интервал времени между моментом отражения ударной волны от торца трубы и началом свечения смеси, то есть период между ее нагревом, повышением в ней давления и началом интенсивной химической реакции (сгоранием).

Для получения максимально достоверных данных работы проводились одновременно с двумя экспериментальными установками – ударными трубами внутренним диаметром 50 и 76 мм.

Изучалось воспламенение бедных водородно-воздушных смесей $5,93\% \text{ H}_2 + 19,76\% \text{ O}_2 + 74,31\% \text{ N}_2$ и $9,5\% \text{ H}_2 + 19\% \text{ O}_2 + 71,5\% \text{ N}_2$ (коэффициент эквивалентного соотношения $\phi = 0,15$ и $0,25$ соответственно).

Самовоспламенение газовой смеси и измерение времени индукции происходило за отраженной от торца измерительной секции ударной волной. Концентрации водорода, кислорода и азота за ней поддерживались практически постоянными в индукционном периоде в каждом сечении ударной трубы для всего исследуемого температурного диапазона.

Времена индукции по свечению определялись следующим образом. Поскольку излучение собиралось из всего объема трубы, итоговый сигнал был интегральным по времени, свечение из каждого следующего объема реагирующей смеси (поперечного сечения трубы) накладывалось и суммировалось с предыдущим. Из-за низкой светимости регистрируемой реакции, что в том числе связано с малым содержанием топлива (водорода) в смеси, зафиксированные сигналы фотоумножителя были сильно зашумлены, что вносило существенную погрешность в результаты измерения величины задержки воспламенения напрямую – например, по началу роста или по пику исходного сигнала. Для более корректного определения данной величины выполнялась обработка исходных сигналов с использованием быстрого преобразования Фурье. Для этого применялись фильтры, которые эффективно пропускают частотный спектр сигнала ниже определенного значения и подавляют сигнал выше заданной частоты. В зависимости от вида конкретного сигнала и соотношения сигнал-шум частотный фильтр подбирался индивидуально. Следующим шагом являлась процедура дифференцирования сигнала. В конечном итоге для определения времени задержки воспламенения на графике дифференцируемого сигнала отмечалось первое значе-

ние максимума/минимума. На *рис. 1* представлены типичные осциллограммы сигналов свечения, регистрируемых в эксперименте, и результаты их обработки. На *рис. 2* мы видим результирующие зависимости задержки воспламенения от обратной температуры для бедных ($\phi=0,15$ и $\phi=0,25$) смесей водорода с воздухом в диапазоне температур 902–1630 К и давлении за отраженной волной 1 атм. Приведены результаты, полученные на двух экспериментальных установках. Хорошо видно, что они совпадают между собой, и это свидетельствует о высоком качестве и достоверности экспериментальных данных, правильно выбранной методике проведения тестов и обработки результатов. Отметим, что в данной работе фактически впервые для бедных водородно-воздушных смесей удалось получить значения задержки воспламенения при температурах ниже 1000 К.

Данные для исследованных смесей условно можно разделить на две группы, каждая из которых хорошо аппроксимируется линейной зависимостью. Границей раздела между ними является область температуры порядка 970–980 К. Были получены следующие зависимости:

для смеси с $\phi=0,15$ (*рис. 2а*):

при $T > 980 \text{ K}$

$$\text{Log}(\tau) = -1,01 + 3,19(1000/T),$$

при этом $E = 61,1 \text{ кДж/моль}$;

при $T < 980 \text{ K}$

$$\text{Log}(\tau) = -10,74 + 12,71(1000/T), E = 243,4 \text{ кДж/моль}$$

для смеси $\phi=0,25$ (*рис. 2б*):

при $T > 970 \text{ K}$

$$\text{Log}(\tau) = -1,06 + 3,19(1000/T), E = 61,1 \text{ кДж/моль}$$

При $T < 970 \text{ K}$

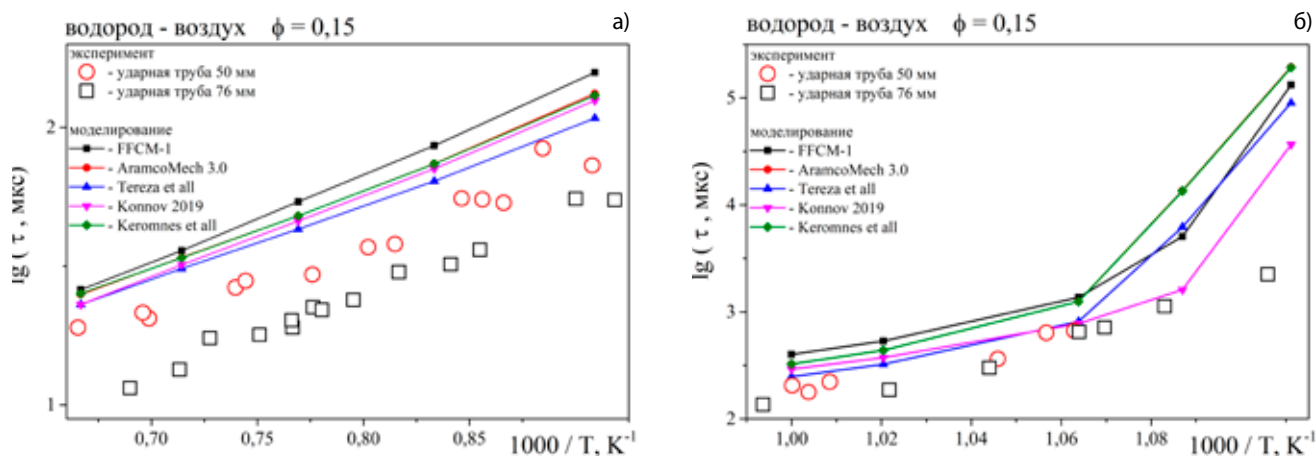


Рис. 3. Зависимость задержки воспламенения от обратной температуры для бедной ($\phi=0,15$) смеси водорода с воздухом при давлении за отраженной волной 1 атм, сравнение результатов эксперимента с численным моделированием: а) 1000–1600 К; б) 900–1000 К

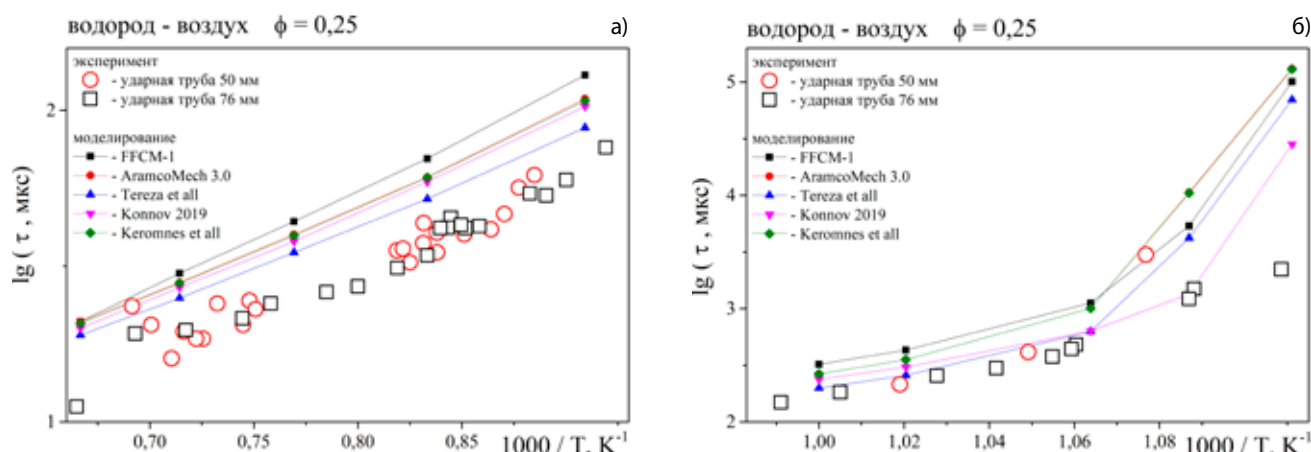


Рис. 4. Зависимость задержки воспламенения от обратной температуры для бедной ($\phi=0,25$) смеси водорода с воздухом при давлении за отраженной волной 1 атм, сравнение результатов эксперимента с численным моделированием: а) 1000–1600 К; б) 900–1000 К

$\lg(\tau) = -12,96 + 14,86(1000/T)$, $E = 284,5$ кДж/моль, где τ – время задержки воспламенения (мкс), T – температура за отраженной ударной волной (К), E – энергия активации.

Математическое моделирование проводилось с помощью программного модуля CHEMKIN-Pro, входящего в пакет ANSYS (Academic version). Так как в экспериментах регистрировался сигнал эмиссии электронно-возбужденного радикала OH^* , из множества доступных в литературе механизмов были выбраны те ДКМ, в которых содержатся блоки реакций с участием данного радикала [1–5].

Задержка воспламенения τ для каждой температуры определялась по максимальному значению молярной доли возбужденно-электронного радикала OH^* при условии $V = \text{const}$.

На рис. 3, 4 сравниваются результаты эксперимента и моделирования для выбранных и упомянутых выше ДКМ при $\phi = 0,15$ и $0,25$ соответственно. Видно, что все использованные кинетические механизмы качественно описывают итоги испытаний. Что касается количественного согласия, следует отметить, что в области низких (ниже 1000 К) температур (рис. 3а, 4а) механизм [3] проявляет себя наилучшим образом. Во всем остальном диапазоне температур результаты расчетов по механизму [2] наиболее близко согласуются с экспериментальными данными.

В представленном исследовании посредством высокочувствительной торцевой методики регистрации эмиссии OH^* на двух установках типа ударная труба впервые удалось экспериментально получить надежные значения задержки воспламе-

нения для бедных (5,93% и 9,5% по объему) водородно-воздушных смесей в диапазоне температур от 902 до 1630 К при начальном давлении 1 атм за отраженными ударными волнами. Это позволило сформулировать аппроксимационные выражения для задержки воспламенения в двух температурных интервалах – ниже и выше температуры 970–980 К. Для изученных смесей в каждом интервале определены соответствующие значения энергии активации. Проведенное численное моделирование с использованием пяти различных независимых детальных кинетических механизмов показало удовлетворительное соответствие экспериментально наблюдаемых и расчетных значений задержки воспламенения во всем исследуемом температурном интервале.

Однако работа в данном направлении не завершена и требуются дальнейшие кропотливые и планомерные научные исследования. ■

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kéromnès A. An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures / A. Kéromnès [et al.] // Combustion and Flame. 2013. Vol. 160, Iss. 6. P. 995–1011.
2. Tereza A.M. Numerical Simulation of the Effect of Additives on Autoignition of Lean Hydrogen–Air Mixtures / A.M. Tereza [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry. 2003. May. P. 425–432.
3. Konnov A.A. Yet another kinetic mechanism for hydrogen combustion / A.A. Konnov // Combustion and Flame. 2019. Vol. 203. P. 14–22.
4. C-W. Zhou. An experimental and chemical kinetic modeling study of 1,3-butadiene combustion: Ignition delay time and laminar flame speed measurements / Zhou C-W. // Combustion and Flame. 2018. Vol. 197. P. 423–438.
5. Smith G.P. Foundational Fuel Chemistry Model Version 1.0 (FFCM-1) / G.P. Smith // <https://web.stanford.edu/group/haiwanglab/FFCM1/pages/FFCM1.html>.