

Г.А. МАРТОЯН, Г.Г. КАРАМЯН, А.Р. БАРСЕГЯН

ВЛИЯНИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ В ПАРАХ ВОДЫ

Рассматриваются вопросы определения наличия критических явлений в системе $95\%H_2O+5\%O_2$ при различных значениях давления, температуры и плотности атомарного водорода. Решение задачи дает возможность создать предпосылки определения более эффективных условий получения тепловой энергии, водорода и водородного пероксида из воды.

Ключевые слова: вода, атомарный водород, экология, математический анализ, энергоноситель, управление, электрическая энергия.

Вода всегда считалась основным источником получения водорода и кислорода. Последние, с точки зрения экологии, являются важными энергоносителями и используются для получения как тепловой, так и электрической энергии.

Однако для получения водорода и кислорода из воды, а также их хранения и применения существующие способы практически неэффективны. Учитывая, что вода сама по себе является своеобразным накопителем водорода-кислорода, важно выяснить возможности непосредственного использования воды для получения тепла и электричества. С этой точки зрения представляет интерес рассмотрение вопроса существования критических явлений в воде и в системах, состоящих из ее составных элементов.

В настоящей работе ставится цель определить наличие критических явлений в системе $95\%H_2O+5\%O_2$ при различных давлениях, температурах и начальных концентрациях атомарного водорода. Решение этой задачи позволит создать предпосылки для выявления наиболее выгодных условий получения из воды тепловой энергии, водорода или перекиси водорода.

Ценностный подход при анализе критических явлений в разветвленных цепных реакциях. Отличительной чертой критических явлений в разветвленных цепных реакциях является то, что при незначительных изменениях параметров реакционной системы происходит качественный переход из медленного режима протекания реакции в интенсивный – автоускоренный.

Вычислительная процедура определения и исследования пределов самовоспламенения разветвленных цепных реакций начинается с того, что, согласно реакционному механизму, записываются кинетические уравнения цепной реакции [1]:

$$\frac{dc_i}{dt} = f_i(c, k), \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (1)$$

Или

$$\frac{dc_i}{dt} = f_i^+ - f_i^- + S_i, \quad i=1,2,\dots,m, \quad (2)$$

где c_i - концентрация i -го компонента реакции; S_i - внешний источник i -го компонента реакции; f_i^+, f_i^- - скорости образования и расходования i -го компонента соответственно; m - число компонентов реакционной системы.

Запишем выражение для суммарной концентрации компонентов реакции:

$$N = \sum_{i=1}^m c_i.$$

Из (2) имеем

$$\frac{dN}{dt} = \sum_{i=1}^m (f_i^+ - f_i^-) + S, \quad (3)$$

где $S = \sum_{i=1}^m S_i$.

Важным шагом при нахождении критических условий является определение критерия, характеризующего условия реакционной системы путем выбора целевого функционала, который бы адекватно характеризовал критическое состояние реакционной системы.

В [1,2] в качестве критерия критического состояния реакционной системы предложено ее экстремальное поведение. Преимущества такого описания критического состояния очевидны и позволяют использовать для исследования математические средства нахождения экстремальных условий реакции. Как известно, такие математические подходы хорошо разработаны. В данном случае нами использовано вариационное исчисление, а именно, метод максимума Понтрягина с ценностным выявлением роли компонентов и стадий в критических условиях реакций. Таким образом, одновременно решаются два существенных вопроса:

- численное определение критических условий реакции;
- выявление «химической структуры» (роли стадий и компонентов) критического состояния реакционной системы.

Формализуем критическое состояние изотермической реакционной системы, исходя из его определения - критическое состояние реакционной системы относительно изменения кинетических параметров экстремально, $\delta N(t) = 0$, что эквивалентно условию

$$I(t) = \int_0^t \frac{dN}{dt} dt \rightarrow \text{extremum}. \quad (4)$$

В случае, когда расход и образование молекулярных частиц незначительны, в функционале (4) можно ограничиться использованием величины суммарной концентрации носителей цепи ($N_{\text{нц}}$). При этом целевую функцию можно представить в виде

$$I(t) = \int_0^t \frac{dN_{\text{HCl}}}{dt} dt \rightarrow \text{extremum.} \quad (5)$$

Как отмечено в [1-4], в вариационном исчислении условиям (3) и (5) соответствует нулевое наивысшее значение соответствующего гамильтониана:

$$H = \psi_0 f_0 + \sum_{i=1}^n \psi_i f_i = 0, \quad (6)$$

где $f_0 = \frac{dN}{dt}$ или $\frac{dN_{\text{HCl}}}{dt}$, $\psi_0 = 1$ или -1 в случае решения задачи в смысле, соответственно, максимума или минимума; ψ_i - сопряженная функция концентрации C_i ,

$$\frac{d\psi_i}{dt} = -\frac{dH}{dc_i}, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (7)$$

Условие (6) при учете (2) и (7) преобразуется в уравнение, описывающее предел самовоспламенения, т.е. критическое состояние реакционной системы.

Рассмотрим возможность возникновения критических явлений в парах воды под влиянием атомов водорода. С этой целью воспользуемся упрощенной схемой разветвленной цепной реакции водорода с кислородом в газовой фазе, являющейся традиционным объектом исследования [5, 6], состоящей из 35 элементарных химических стадий.

Составим соответствующие кинетические уравнения (1):

$$\frac{dc_i}{dt} = f_i(c, k), \quad i = 1, 2, \dots, m.$$

Здесь величины C_i , где $i = 1, 2, \dots, 8$, соответствуют концентрациям компонентов реакции H , O , HO , HO_2 , O_2 , H_2 , H_2O , H_2O_2 ; k_j - константы скорости отдельных стадий.

Условие экстремальности записывается как

$$I(t) = \int_0^t \frac{dN_{\text{HCl}}}{dt} dt \rightarrow \text{min.} \quad (8)$$

Соответствующий гамильтониан имеет следующий вид:

$$H = \psi_0 \frac{dN_{\text{HCl}}}{dt} + \sum_{i=1}^8 \psi_i f_i = \sum_{j=1}^{35} G_j r_j, \quad \psi_0 = 1.$$

Согласно (6), критическому переходу соответствует условие

$$\sum_{j=1}^{35} G_j r_j = \sum_{j=1}^{35} h_j = 0, \quad (9)$$

где r_j - скорости j -й стадии элементарных реакций; G_j - ценности j -й стадии ($m + n \rightarrow k + 1$) в критическом состоянии реакции, определяемые как [5]

$$G_j = \psi_m + \psi_n - \psi_k - \psi_l. \quad (10)$$

Численно решая систему, включающую кинетические уравнения (1) и уравнения для сопряженных функций (7), и соблюдая условие экстремальности (8), можно определить исходную концентрацию атомарного водорода, соответствующую условию (9), т.е. критическому условию реакционной смеси. Далее, используя вычисленные значения сопряженных функций по (7), определяются ценности отдельных стадий, соответствующие критическому состоянию реакции.

Необходимые для интегрирования уравнений (7) начальные значения $\psi_i(t_0)$ следующие:

$$\psi_1(0)=1, \quad \psi_2(0)=\psi_3(0)=\psi_4(0)=\psi_5(0)=\psi_6(0)=\psi_7(0)=0.$$

При интегрировании (1) принимается следующее процентное соотношение концентраций исходных реагентов: $c_7 = [\text{H}_2\text{O}] = 95\%$, $c_5 = [\text{O}_2] = 5\%$.

Полученные значения исходной концентрации атомарного водорода, соответствующие пределу самовоспламенения, приведены на рис. 1,2.

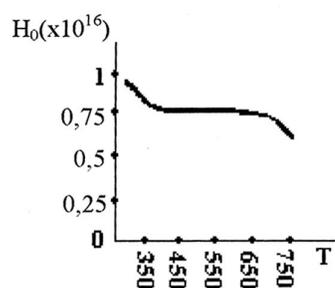


Рис. 1. Предел самовоспламенения системы $0,95\% \text{H}_2\text{O} + 5\% \text{O}_2$ в зависимости от температуры и концентрации атомарного водорода при $P=500$ тор.

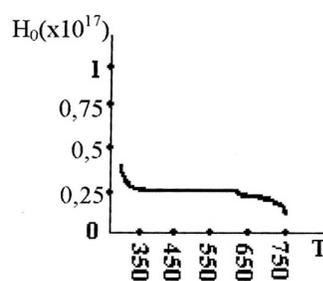


Рис. 2. Предел самовоспламенения системы $0,95\% \text{H}_2\text{O} + 5\% \text{O}_2$ в зависимости от температуры и концентрации атомарного водорода при $P=760$ тор.

Следует отметить, что определение пределов самовоспламенения методом гамильтоновской систематизации динамических систем апробировано также на примере кинетической модели реакции водорода с кислородом, включающей 53 стадии [4]. Получено хорошее согласие с расчетными данными [7], где в качестве критерия предела самовоспламенения выбрано экстремальное поведение чувствительности максимальной концентрации атомов водорода к исходным условиям реакции. Таким образом, предложенный ценностный метод позволяет определить численные значения пределов самовоспламенения и критических параметров вне зависимости от сложности реакционного механизма разветвленной цепной реакции.

Верхние части кривых, представленных на рис. 1, 2, соответствуют областям, где происходят разветвленные цепные реакции, причем с ростом давления необходимое процентное содержание атомарного водорода уменьшается. Анализируя вклады скоростей различных стадий, становится возможным "химически" интерпретировать критическое состояние реакционной

системы и прийти к выводу, что условия критичности (9) в основном определяют следующие стадии (см. табл.).

Таблица

Кинетическая модель реакции водорода с кислородом

N	Стадии	Константы скорости			
		$K_0,$ <i>см³/ част.с</i>	n	E, <i>кДж/моль</i>	Q, <i>кДж/моль</i>
1	$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	5,00E-11	0	5	-71
2	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{M} + \text{H O}_2$	5,00E-33	0	0	-196
3	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	2,40E-11	0	0	-71
4	$\text{OH} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	1,00E-31	0	0	-492
5	$\text{H} + \text{H O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	1,00E-11	0	0	-154
6	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,30E-11	0	6.7	-129
7	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	4,00E-11	0	6.3	-167

Константа скорости элементарной реакции определяется по формуле Аррениуса: $K=K_0 \cdot T^n \cdot \exp(-E/R \cdot T)$. Значения параметров предэкспоненты K_0 , показателя степени (эмпирического параметра) n , энергии активации E и теплоты реакции Q приведены в таблице.

Выводы

- Критические условия в системе с большой точностью определяются стадиями, приведенными в таблице.
- Для получения дополнительной тепловой энергии путем введения атомов водорода в систему эффективным является выбор параметров в области цепного разветвления, в которой становится возможным воспроизводство этих атомов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартоян Г.А., Гаспарян А.Г., Арутюнян Г.А. Хим. физика.-1986.- №2.-С. 258-263.
2. Тавадян Л.А., Мартоян Г.А. Хим. журн. Армении.-1995.-Т. 48.- С. 3-14.
3. Martoyan G.A., Tavadyan L.A. Lecture notes in computer science, Springer-Verlag.-2003.- V. 2658.-P. 600-609.
4. Martoyan G.A., Tavadyan L.A. Lecture notes in computer science, Springer-Verlag.-2004.- V. 3044.-P. 309-406.
5. Басевич В.Я. и др. ФГВ.-1980.- №2.-126 с.
6. Басевич В.Я. и др. Химическая физика.-1982.- №6.-С. 842-847.
7. Налбандян А.Б., Воеводский В.В. Механизм окисления и горения водорода.-М.: Изд-во АН СССР, 1949.- 460 с.

ЗАО "Арев". Материал поступил в редакцию 11.03.2005.

Գ.Ա. ՄԱՐՏՈՅԱՆ, Գ.Գ. ՔԱՐԱՄՅԱՆ, Ա.Ռ. ԲԱՐՍԵԴՅԱՆ

**ԱՏՈՄԱԿԱՆ ՋՐԱԾՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՋՐԱՅԻՆ ԳՈՒՈՐՇԻՆԵՐՈՒՄ ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՎԱԾ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿՐԻՏԻԿԱԿԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

Աշխատանքի նպատակն է՝ որոշել կիրիտիկական երևույթների առկայությունը $95\%H_2O+5\%O_2$ համակարգում՝ ճնշման, ջերմաստիճանի և ատոմական ջրածնի խտության տարբեր արժեքների դեպքում: Խնդրի լուծումը հնարավորություն է ընձեռում ստեղծել ջրից ջերմային էներգիայի, ջրածնի կամ ջրածնային պերօքսիդի ստացման առավել արդյունավետ պայմանների բացահայտման նախադրյալներ:

G.A. MARTOYAN, G.G. KARAMYAN, A.R. BARSEGHYAN

**THE INFLUENCE OF MONATOMIC HYDROGEN ON CRITICAL
CONDITIONS OF BRANCHING CHAIN REACTIONS IN WATER STEAM**

The existence of the critical phenomenon in the system $95\% H_2O + 5\%O_2$ with different pressures, temperatures and initial monatomic hydrogen concentrations is defined. The solution of this problem will allow to create prerequisites for the most profitable conditions to obtain energy, hydrogen and hydrogen peroxide from water.