

Power2X

Vedyn ominaisuudet ja paloprosessit



Luennon sisällöstä

Vety poikkeaa merkittävästi muista palavista kaasuista niin itsesyttymisen, sytytettävyyden, liekin kuin palamisprosessin suhteen. Tämä vaikuttaa merkittävästi esim ratkaisujen turvallisuuteen. Palamisprosessin erovaisuuksien tunteminen on tärkeää palokammioiden, johdotusten, kuin myös muiden prosessimekaniikan osajärjestelmien suunnittelun suhteen. Tällä luennolla on tarkoitus perehtyä siksi vedyn palamisprosessin yksityiskohtiin.

Vedyn ominaisuudet

Vetyä (tai dihydrogenimolekyyli, H₂) on pitkään käytetty polttoaineena, erityisesti avaruusrakeissa, joissa saadaan suuri palokaasun (höyryn) loppunopeus, jopa 4.4 km/s. Sen fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet eroavat merkittävästi hiilivetyjen ominaisuuksista.

Vety on NTP-olosuhteissa väritön ja hajuton kaasu, joka on lähes liukenematon veteen. Vedyn sulamispiste on -259,19°C ja kiehumispiste -252,76°C. Kriittinen lämpötila ja paine ovat 32,9 K ja 1,29 MPa. On huomionarvoista, (muistetaan van der Waalsin malli), että vetyseoksen kriittinen paine voi olla paljon suurempi kuin puhtaan vedyn kriittinen paine .

Vety on kevyin alkuaine, heliumia (He) kevyempi. H₂:n molekyylipaino on 2,01594 g/mol. Koska vedyn molekyylimassa on alhainen, sillä on myös alhainen tiheys, suuri lämmönkapasiteetti massayksikköä kohti ja erittäin korkea diffuusio. Nämä erityiset fysikaaliset ominaisuudet yhdessä kemiallisten ominaisuuksien kanssa tekevät vetykomponentin palamisesta hyvin erilaisen verrattuna hiilivetyjen palamiseen. Vety on erittäin kevyttä ja aiheuttaa kerrostumista, luoden pitoisuusgradientin, ellei sitä sekoiteta mekaanisesti tai anneta olla suljetussa tilassa pidempiä aikoja. Seurauksena on, että 10 %:n pitoisuus lattiatasolla sytytettyinä voi nopeasti kiihtyä ja saavuttaa räjähdysen siirtymispisteen.

Hydrogen Analysis Resource Center: Vedyn ominaisuudet

Ominaisuus	Arvo	Yksikkö
Itsesyttymislämpötila	500	oC
Kiehumispiste (1 atm)	-252,9	oC
Tiheys (NTP)	0,08375	kg/m ³
Diffuusiokerroin (NTP)	0,610	cm ² /s
Entalpia (NTP)	3858,1	kJ/kg
Entropia	53,14	J/g-K
Leimahduslämpötila ilmassa	2045	oC
Leimahdussekoitusrajan raja ilmassa	4.0 - 75.0	vol%
Syttymisenergia ilmassa	2 x 10 ⁻⁵	J
Sisäenergia (NTP)	2648,3	kJ/kg
Molekyylimassa	2,02	
Painovoimatiheys (air = 1) (NTP)	0,0696	kg/m ³
Ominaisilavuus (NTP)	11,94	m ³ /kg
Lämpökapasiteetti vakioaineessa, C _p (NTP)	14,29	J/g-K
Ominaislämpökapasiteetti, C _v (NTP)	10,16	J/g-K
Lämmönjohtavuus (NTP)	0,1825	W/m-K
Viskositeetti (NTP)	8.813 x	g/cm-sec

Lähteet:

[a] ANSI/AIAA G-095-2004, Guide to Safety of Hydrogen and Hydrogen Systems

[b] NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>;

[c] "Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies. Module 1: Hydrogen Properties." U.S. DOE. 2001, <http://www.eere.energy.gov/>

Vedyn kokonaisreaktio

Vedyn globaali, yksivaiheinen hapetusreaktio ilmassa:



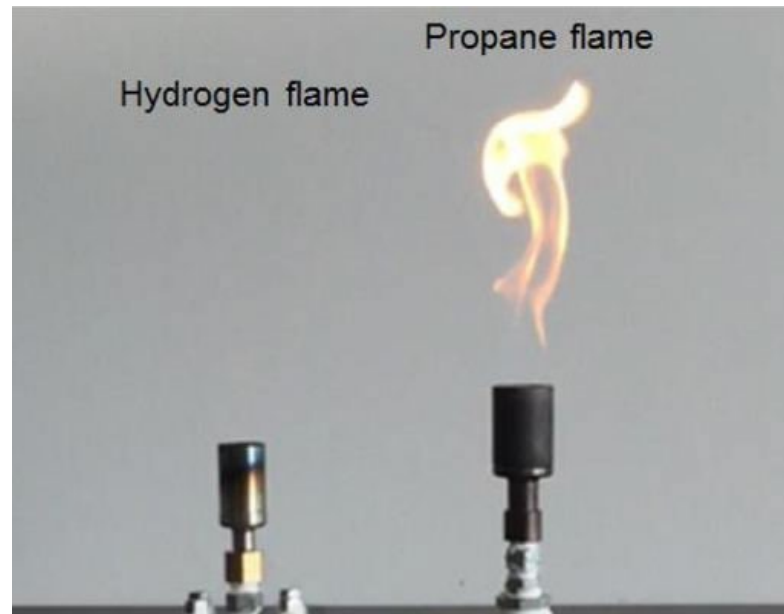
Tämä reaktio on yksinkertaistus vedyn ja ilman reaktiosta (huomaa ilman suuri luonnollinen typpimäärä), jossa vety ja happi yhdistyvät vedeksi ja typpi pysyy muuttumattomana.

Vedyn palamislämpö on 285,8 kJ/mol tai 141,8 MJ/kg (standardiolosuhteissa mitattu korkeampi lämpöarvo). Vety on erittäin helposti syttyvää ja räjähtävää, johtuen sen laajasta palavuusalueesta. Vedyn pieni molekyylipaino aiheuttaa sen, että äänen nopeus on siinä korkea, mikä saattaa johtaa voimakkaaseen räjähdykseen korkeapaineisen vedyn vuodon yhteydessä. Itsesyttymislämpötila on suhteellisen alhainen, noin 500°C-570°C. Korkeapaineinen vetyvuoto voi edistää itsesyttymistä ja siten räjähdystä.

Protolyysissä HdH-sidoksen energia on noin 432 kJ/mol, mikä on samankaltainen kuin CdH-sidoksen energia. Vedyn palavuus on ilmassa 4-75 % (polttoaineen tilavuusosuus) 25 °C:ssa ja ilmakehän paineessa. Nämä arvot vastaavat ekvivalenssisuhteita 0,1 ja 7,14. Vertailun vuoksi, vedyn palavuus muuttuu 4 %:sta 94 %:iin (polttoaineen tilavuusosuus) puhtaassa hapessa.

Palavuusraja määrittelee laihan ja rikkaan polttoaineen/hapettimen suhteen, jossa liekki ei leviä minkään lämpötilan ja paineen olosuhteissa. Stöikiometrisen vety/ilma-seoksen sammutusetäisyys on 0,64 mm ja vety/ilma-seoksen pienin syttymisenergia on noin $2 - 10^5$ J. Tietokannat tai käsikirjat voivat antaa tietyn itsesyttymislämpötilan tai palavuusalueen, mutta on muistettava, että nämä arvot voivat riippua paineesta ja lämpötilasta.

Vety- ja propaanilieikki. (Okino et al., 2017)



Vedyn liekin ainutlaatuisuus

Vedyn liekki on huomattavasti heikomman kemiluminesenssin vuoksi lähes näkymätön paljaalle silmälle, toisin kuin luonnonkaasun siniset liekit tai suurten hiilivetyjen oranssit liekit, joissa on nokea.

Vedyn liekin emissiovaihe on ultraviolettialueella lähellä 310 nm, mikä on ihmissilmälle näkymätöntä. Näkyvän valon alueella (400–750 nm) vedyn liekin emissiot ovat hyvin heikkoja. Yleensä vedyn liekin havaitsemiseksi tarvitaan vähäinen valaistustaso.

Vedyn palamisen vaatimukset

Vety kohoaa kattoon NTP-olosuhteissa ja voi johtaa huolimattomissa suunnittelussa tai toteutuksissa odottamattomiin räjähdyksiin.

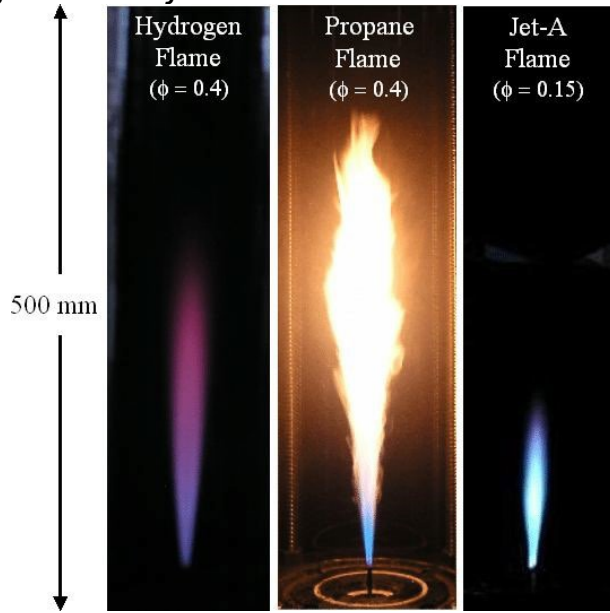
Konsentroituminen ja räjähdysherkkyys

Tästä syystä vetykäyttöisten voimalaitosten, moottoreiden tai turbiinien suunnittelussa tulisi keskittyä **vedyn toimittamiseen järjestelmän yläosaan**, välttämällä rakenteellisia elementtejä ruiskutusasteiden yläpuolella. Tämä mahdollistaa vedyn poistamisen luonnollisesti koneistosta/mahdollisesta syttymispisteestä. **Huipulla tai suljetun tilan yläosassa olevat tuuletusaukot** myös estävät palavien ympäristöjen muodostumisen, lisäten turvallisuutta. Vedyn palamisen

soveltamisessa **vaaditaan äärimmäistä varovaisuutta**. Vety voi **siirtyä** deflagraatiosta detonaatioon (DDT) 28 %:n pitoisuudessa normaalissa ilmassa. Vedyn korkea nosto-voima luo merkittäviä **pitoisuusgradientteja** lattiasta kattoon. **Vuotokohtien mittausten** tulisi aina tapahtua korkeimmassa kohdassa, johon vuoto voi vaikuttaa.

Vedyn johdattamisen tulisi tapahtua laitteiston yläpuolelta, ja kaikkien liitäntöjen ja mahdollisten vuotokohtien tulisi olla **selkeästi ylöspäin suuntautuvan poistoilman tiellä**. Sotkuiset ympäristöt, rakenteelliset elementit palotien varrella ja loukkuun jääminen ovat kaikki vaarallisia olosuhteita vedyn

vuotoympäristöissä, jotka ovat johtaneet ohttamattomiin



räjähdyksiin

Vedyn palaminen

Vaikka vedyn palamisen kokonaisreaktio ilmassa on yksinkertainen kokonaisuhtälö, on palamistapahtumaan liittyvät kemialliset reaktiot ovat monimutkaisia. Vaikka vety on molekyyliarakenteeltaan on yksinkertaisin polttoaine, ja puhtaasti vetyä hapella polttamisessa on pääreaktanteiltaan yksinkertaista. NTP-olosuhteissa mm tyyppi kuitenkin monimutkaistaa kokonaisreaktioita.

1. Vety-oksigenaation alkuvaihe:

Vety (H_2) reagoi hapen (O_2) kanssa, mikä johtaa radikaalien, kuten hydroksiilin (OH) ja vetyatomien (H), muodostumiseen. Alkuvaihe on tärkeä, sillä se määrittää palamisen nopeuden ja suunnan.

2. Radikaalien ketjureaktiot:

Syntyneet radikaalit, kuten H ja OH , käynnistävät ketjureaktioita, jotka nopeuttavat palamista. Esimerkiksi H voi reagoida uudelleen O_2 :n kanssa tuottaen OH :ta ja O -atomia, mikä edelleen edistää palamisprosessia.

Palamisprosessin lopussa (NTP-olosuhteissa) muodostuu vesihöyryä (H_2O) ja muita tuotteita, kuten typpioksideja (NO_x), riippuen palamisolosuhteista ja läsnä olevista epäpuhtauksista. Vesihöyry on vedyn palamisen pääasiallinen tuote, ja se on merkittävä energian vapautumisen lähde.

5. Palamisen hallinta ja optimointi:

Vedyn palamisen hallinnassa on tärkeä mallintaa perusreaktiot, jotta voidaan optimoida palamisen tehokkuus ja minimoida haitallisten sivutuotteiden, kuten NO_x :ien, muodostuminen.

Turvallinen ja korkeahyötysuhteinen prosessi vaatii huolellisen suunnittelun lämpötilan, paineen ja polttoaineen ja ilman seoksen suhteen.

Kuva: Vedyn (vasen) ja metaanin (oikea) liekin koostumus, lämpötila liekin pituuskoordinaatin mukaan (Glassman et al., 2014)

silti reagoi H₂:n kanssa muodostaen suuren määrän H-atomeja ja H₂O:ta, vapauttaen suuren määrän lämpöä.

Vedyn liekin ominaisuuksia

Liekin nopeus S_L määrittää liekin muodon ja vakauden, kuten

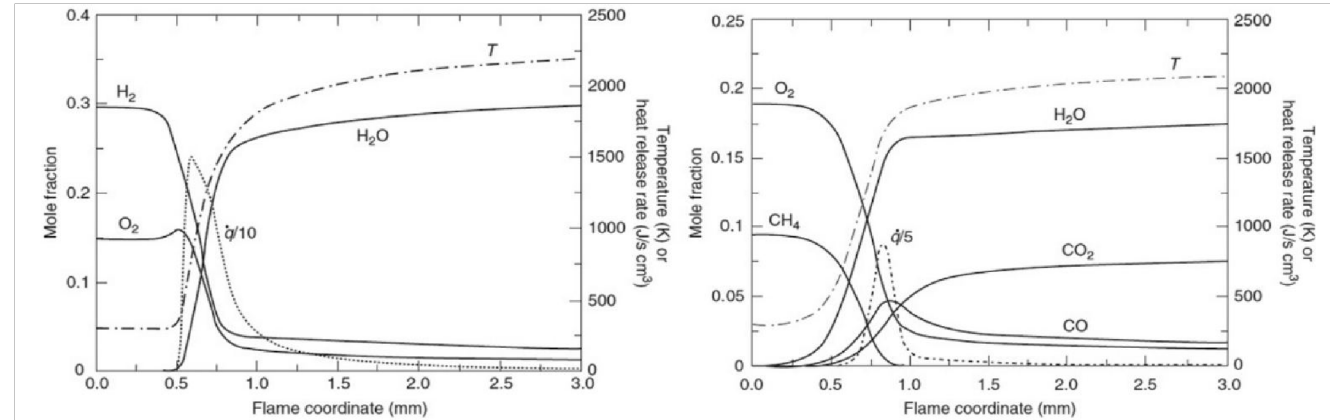
3. Välimolekyylien synty ja hajoaminen:

Vety ja happi voivat muodostaa myös imolekyyliä, kuten vetyperoksidia (H₂O₂), joka hajota ja tuottaa lisää radikaaleja. Imolekyyliä I. reaktantit vaikuttavat lamisreaktion kokonaisnopeuteen ja npötuotukseen.

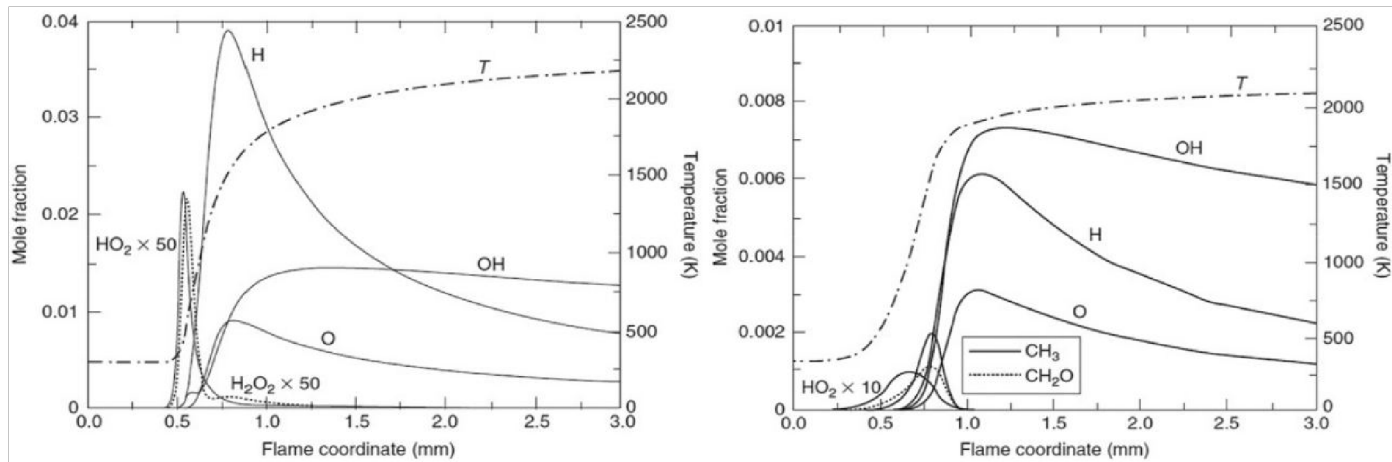
4. Lopulliset palamistuotteet:

puhaltumisen ja takaiskun. Verrattuna hiilivetyihin, vedyllä on erittäin korkeat laminoidut liekin nopeudet. Normaaleissa olosuhteissa (298 K ja 1 atm) stokkiometrisen vedyn/ilma-seoksen laminoitu liekin nopeus on noin 210 cm/s. Vastaavasti stokkiometristen CH₄/ilma- ja C₃H₈/ilma-seosten liekin nopeudet ovat noin 40 cm/s ja 44 cm/s.

Vedyn liekillä on ainutlaatuinen rakenne verrattuna hiilivetyihin. Vedyn liekki on paksumpi (paksumpi lämmön vapautumisalue) kuin metaanil liekki. Kuitenkin vedyn liekin esilämmitysalue on paljon ohuempi. Suuren Hatomien pitoisuuden vuoksi vedyn liekissä tapahtuu laaja-alainen Hatomien diffuusio ylävirtaan, mikä aiheuttaa jyrkän nousun HO₂:ssa, joka reagoi H₂-polttoaineen kanssa muodostaen H-atomeja ja H₂O:ta. H₂O₂ hajoaa välittömästi OH-radikaaleiksi. Vaikka lämpötila esilämmitysalueella on matala, OH voi

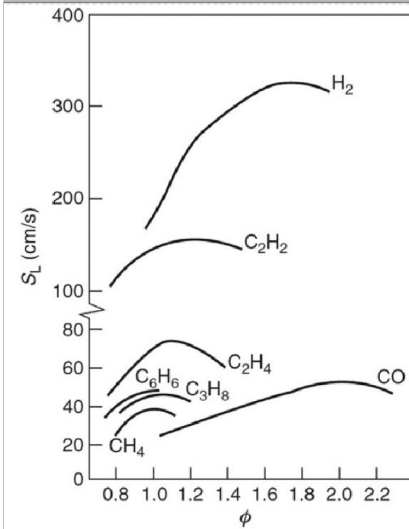


Yllättävä ilmiö on O₂:n lisääntyminen esilämmitysalueella. O₂:n pitoisuuden kasvu (ei massassa) johtuu H₂:n nopeasta diffuusiosta maltillinen verrattuna hiilivetyjen liekkeihin. liekin edessä.



Liekin nopeuden vaihtelun yleinen suuntaus ekvivalenssisuhteen mukaan seuraa vaihtelua liekin lämpötilan mukaan. Näin ollen hiilivety/ilmasesten liekin nopeudet huipentuvat hieman polttoainerikkaalla puolella. Vedyn/ilma-seokselle maksimaalinen liekin nopeus on kuitenkin selvästi polttoainerikkaalla puolella, noin 325 cm/s lähellä $\phi \approx 1.7$.

Käytännön vedyn polttosovelluksissa saattaa olla toivottavaa käyttää rikastettua happiympäristöä. Liekin nopeudet yleensä kasvavat hapen pitoisuuden kasvaessa hapettimessa, kuten synteettisessä ilmassa. Tämä johtuu pääasiassa liekin lämpötilan (ja siten reaktionopeuksien) kasvusta ja mahdollisesti diffuusioiden muutoksesta. Metaani/ilma-seokseen verrattuna liekin nopeus kasvaa noin 10-kertaiseksi metaani/happiseoksessa. Vedylle tämä kasvu on noin 3,5-kertainen. Liekin nopeuksien suhteellisen maltillinen kasvu hapen pitoisuuden myötä vedyn polttoaineelle johtuu todennäköisesti korkeista radikaalipitoisuuksista vedyn palamisessa. Siksi liekin nopeuksien vastaus hapen



Vedyn palamisliekin erikoispiirteet

Vedyn liekki poikkeaa verrattuna muihin polttoaineiden liekkeihin, erityisesti nopeus- ja rakenne ominaisuuksien puolesta.

Liekin nopeus ja sen vaikutukset

Vedyn liekin nopeus on merkittävästi suurempi kuin hiilivetyjen. Normaaliolosuhteissa (298 K, 1 atm) vedyn ja ilman stoikiometrisen seoksen liekin nopeus on noin 210 cm/s, kun taas metaanin ja ilman sekä propanin ja ilman seokset ovat noin 40 cm/s ja 44 cm/s. Tämä ero nopeudessa vaikuttaa liekin muotoon ja stabiilisuuteen, kuten puhallus- ja takaiskuominaisuuksiin.

Liekin nopeuden syyt:

Vedyn suurempi liekin nopeus johtuu sen korkeammasta lämmön ja massan diffuusiosta sekä nopeammasta H₂oksidaatiokinetiikasta verrattuna hiilivetyjen hitaampaan CO → CO₂ -reaktiovaiheeseen.

Liekin rakenne

Vedyn liekki eroaa rakenteeltaan hiilivetyjen liekistä. Sen lämmönvapautusalue on paksumpi, mutta esilämmitysalue on paljon ohuempi kuin esimerkiksi metaanin liekissä.

Kemialliset prosessit liekissä:

Vedyn liekissä tapahtuu voimakasta vetyatomien diffuusiota ylävirtaan, mikä johtaa HO₂:n määrän kasvuun. HO₂ reagoi vedyn kanssa muodostaen vetyatomeja ja H₂O₂:ta, joka hajoaa välittömästi OH-radikaaleiksi. Vaikka esilämmitysalueen lämpötila on matala, OH voi reagoida H₂:n kanssa tuottaen paljon vetyatomeja ja H₂O:ta, mikä vapauttaa suuren määrän lämpöä.

Hapen kasvu esilämmitysalueella:

Yllättävänä ilmiönä vedyn liekin esilämmitysalueella havaitaan O₂:n määrän kasvua. Tämä johtuu vedyn nopeasta diffuusiosta liekin etupäässä.

Liekin nopeuteen vaikuttavat tekijät:

Ekvivalenssisuhteen Vaikutus:

Liekin nopeuden vaihtelu seuraa yleisesti liekin lämpötilan vaihtelua. Hydrokarboni/ilma-seosten liekin nopeus huipentuu hieman polttoaineen rikkaalla puolella. Vedyn/ilman seoksessa suurin liekin nopeus saavutetaan

selvästi polttoaineen rikkaalla puolella ($\phi \approx 1.7$), johtuen ylimääräisen vedyn merkittävästä vaikutuksesta seoksen lämmöndiffuusivuuteen.

Happirikastetut ympäristöt

Vedyn palamisessa hapenrikastetussa ympäristössä liekin nopeus kasvaa yleensä hapen määrän lisääntyessä hapettimessa, kuten synteettisessä

Syttymisen minimienergia ja kipinäväli

Kaasun, erityisesti vedyn, syttymisen minimienergiatarve (MIE) on merkittävä turvallisuuteen liittyvä tekijä, ja se on huomattavasti alhaisempi verrattuna muihin polttoaineisiin. Vedyn MIE ilmassa normaaleissa olosuhteissa on vain noin 17 mikrojoulea (μ J), kun taas useimmille palaville kaasuille, kuten metaanille tai etaanille, MIE on yleensä yli 100 μ J. Tämä tekee vedyn-ilma-seoksista herkempiä syttymään kuin muut polttoaineet. Kun ilman happipitoisuutta lisätään 35%:iin, MIE voi laskea jopa 5.7 μ J:iin. Vedyn ja hapen seoksissa MIE on raportoitu olevan jopa niinkin alhainen kuin 1.2 μ J, mutta tällaisia matalia arvoja on vaikea mitata johtuen kokeellisten laitteiden rajoituksista.

Perinteinen menetelmä MIE:n määrittämiseksi palaville seoksille on kipinäkapasitiivinen purkaus. Turvallisuuden kannalta on tärkeää tutkia kipinäpurkauksia, sillä ne ovat yleisin sähköpurkaustyyppi, joka liittyy syttymisvaaroihin. Vedyn käyttö ajoneuvojen polttoaineena korostaa elektrostaattisten purkausten vaarojen tutkimisen tärkeyttä.

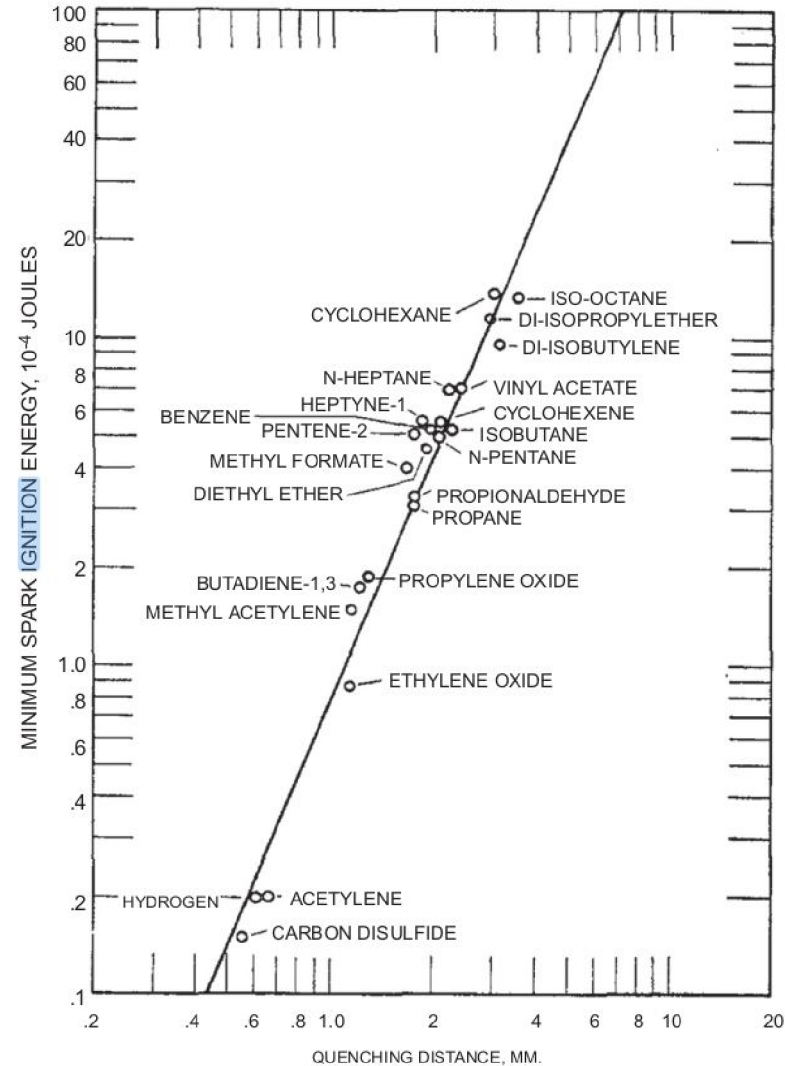
Kipinäpurkauksen energia EE määritellään kaavalla

$$E = 1/2CU^2, \text{ missä } C \text{ on kapasitanssi ja } U \text{ sovellettu jännite.}$$

MIE:n riippuvuutta sammutusetäisyydestä on tutkittu useissa tutkimuksissa. Lewisin ja von Elben teoreettiset tarkastelut vuodelta 1961 arvioivat MIE:n riippuvuutta sammutusetäisyydestä ja seoksen lämpötilasta. Heidän ensimmäinen yhtälönsä ottaa huomioon MIE:n määränä energiaa, joka tarvitaan lämmittämään palava seos alku-lämpötilastaan liekin lämpötilaan. Sammutusetäisyys, d , katsotaan kriittisen liekin ytimen halkaisijaksi. Kaava on muodossa

$$E = 4/3\pi d^3 \rho c \Delta T_E,$$

ilmassa. Tämä johtuu liekin lämpötilan (ja siten reaktionopeuksien) kasvusta sekä diffuusivuuden mahdollisesta muutoksesta.



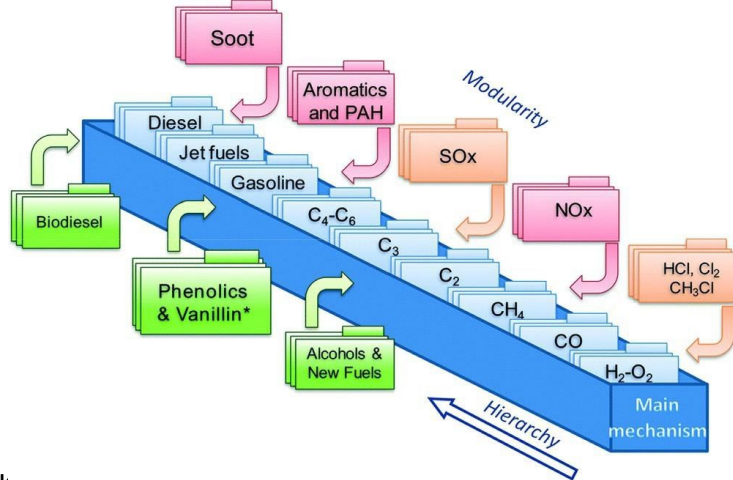
missä ρ on palaneen seoksen tiheys, d kipinäväli, ΔT_E liekin ja alkulämpötilan ero ja c on lämpökapasiteetti, joka on keskiarvoitu tuoreen ja palaneen seoksen välillä. Heidän toinen yhtälönsä ottaa huomioon minimisytymisenergian kompensoimaan lämpöhäviöt energian vapauttamisesta lämmitetyn pallon pinnalta kaavalla

$$E = 4\pi d^2 k \Delta T / SL_E,$$

missä k on keskimääräinen lämmönjohtavuus ja SL on palamisnopeus. Tutkijat havaitsivat, että "vahvoille" liekeille SL on suhteessa d , kun taas "heikommille" liekeille suhde oli erilainen.

Vedyn reaktiokinetiikasta - Reaktioketju

Vedyn palamiseen tapahtuu seuraavien perusreaktioiden kautta.. Vedyn reaktiot, kemialliset kinetiikkamallit ovat tyypillisesti hierarkkisia ja modulaarisia, Arrhenius-kuten kuvassa 1 on esitetty, Allison 2022.



Kuva 1. Modulaarinen reaktioketju

ottaen reaktiokinetiikan malli tai mekanismi kuvailee perusreaktiovaiheita, jotka tapahtuvat polttoaineen/hapettimen muuttuessa lopputuotteiksi. Polttamisjärjestelmissä käytetään yhtenäistä tapaa ilmaista reaktionopeuksien vaihtelua lämpötilan suhteen mallintamalla kinetiikkaprosessia muunnetun Arrheniuksen muodon kautta:

$$k = A T^n \exp(-E_a/RT)^k,$$

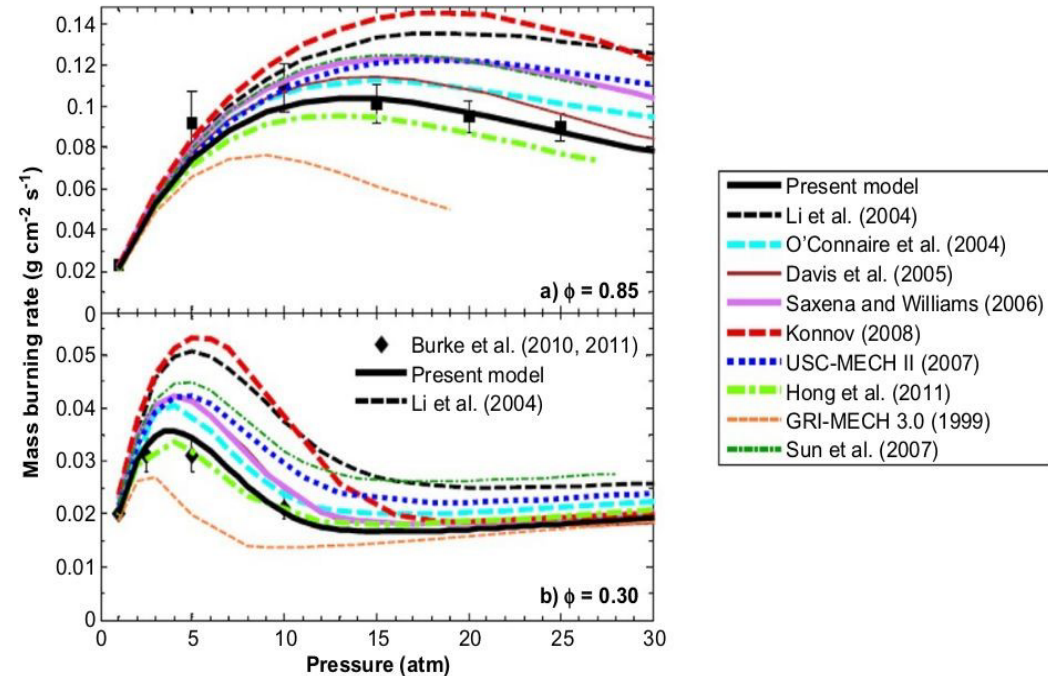
R = kaasuvakio.

Kuva 2 esittää Burke et al. (2010) kehittämän mallin sisältämät Useimmat binääriset perus-reaktiot noudattavat klassista

käyttäytymistä ja voidaan ilmaista yksittäisellä eksponentiaalitermillä maltillisilla lämpötila-alueilla. Kuitenkin huomattavaa ei-Arrheniuskäyttäytymistä esiintyy laajemmissa lämpötila-alueissa polttamisjärjestelmissä, joten reaktionopeuskertoimen lisäkorjaus lämpötilan suhteen on sisällytettävä.

Kuva 2. Allison 2022, Laminaarisen liekin palon massanopeus eri mallien mukaan.

Yleisesti



k = nopeusvakio (taajuus, jolla törmäykset
tapahtuvat reaktiossa), T = Lämpötila Kelvineissä
 A = eksponentin kerroin, tai Arrheniuksen vakio
 E_a = reaktion aktivaatioenergia/11/23

Räjhtävyyssrajat

10 bar

Vedyn ja hapen seoksen räjähdysrajat

Vedyn ja hapen stoikiometrisen seoksen räjähdysrajat, ilmenevät paine-lämpötila (pV) -käyrästä. Käyrä perustuu Arrheniuksen reaktiokinetiikkaan, erityisesti vedynperoksidin (H_2O_2) reaktioihin prosessissa.

1 bar

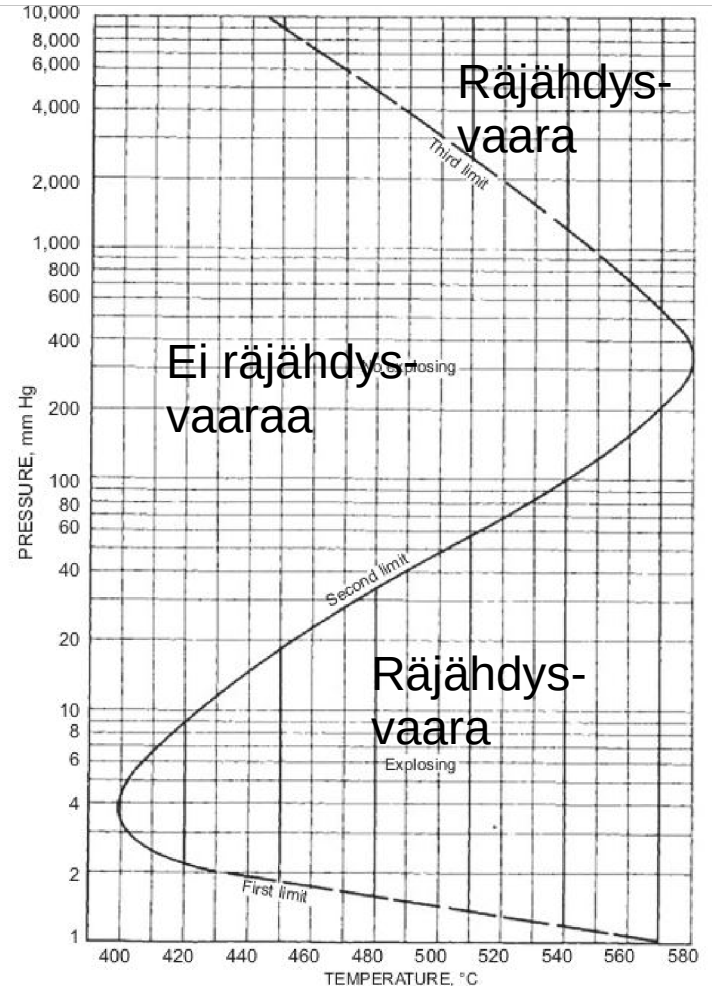
Kolme räjähdysrajaa:

* Ensimmäinen räjähdysraja (alle 1.5 mmHg)
mbar

100

* Toinen räjähdysraja (1.5 mmHg - 50 mmHg)* Kolmas räjähdysraja (yli 50 mmHg):

10 mbar



Kuva: Vety-happiseoksen räjähdysrajat kaliumkloridipinnoitussa astiassa Ensimmäinen ja toinen raja on osittain extrapoloitu (Levis & von Elbe, 1987)

Vedyn ja hapen seoksen räjähdysrajat

Räjähdysrajojen määrittely:

Räjähdysrajat vs. syttyvyysrajat: Räjähdysrajat eivät ole sama asia kuin syttyvyysrajat. Ne ovat painelämpötilarajoja, jotka erottavat hitaat ja nopeat reaktiot tietyille polttoaineen ja hapettimen seokselle. Havainnointi: Edellisessä kalvon kaaviossa esitettiin, miten eri paineissa ja lämpötiloissa seos joko räjähtää tai ei räjähdä. Alle 675 K:ssa reaktio etenee merkittävästi, kun taas yli 850 K:ssa räjähdys tapahtuu spontaanisti.

Kolme räjähdysrajaa

Ensimmäinen räjähdysraja (alle 1.5 mmHg): Alhaisessa paineessa radikaalit tuhoutuvat reaktorisäiliön seinämien vaikutuksesta, mikä estää räjähdysreaktion.

Toinen räjähdysraja (1.5 mmHg - 50 mmHg): Kun paine nousee yli 1.5 mmHg:n mutta pysyy alle 50 mmHg:n, seos muuttuu räjähdysherkäksi. Tässä vaiheessa radikaalien tuotanto voittaa seinämien aiheuttaman radikaalien tuhoutumisen.

Kolmas räjähdysraja (yli 50 mmHg): Paineen ollessa yli 50 mmHg, seos lakkaa olemasta räjähdysherkkä. HO₂:n rooli on merkittävä tässä vaiheessa, sillä se toimii ketjunpäättäjänä alhaisissa lämpötiloissa. Kun

paine kasvaa, HO₂:n reaktio kiihtyy ja voittaa Hradikaalin haaroittumisreaktion.

Räjähdyksrajojen ymmärtäminen

Kemiallisten reaktioiden vaikutus: Räjähdyksrajojen laskenta edellyttää perusteellista mallia kemiallisista reaktioista ja niiden vaikutuksesta seoksen käyttäytymisestä eri paineissa ja lämpötiloissa. Tarkka laskentamalli kriittisen tärkeä vetyä käyttävien palamisjärjestelmien kehittämisessä, koska se mahdollistaa turvallisen ja tehokkaan suunnittelun.

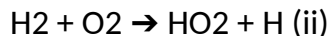
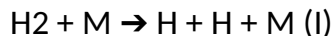
Yhteenvedona, vedyn ja hapen seoksen räjähdyksrajat aiheutuvat e.m. kemiallisten reaktioiden verkostosta, yhdessä Gibbsin energiayhtälön ja Arrheniuksen laistojen avulla polttojärjestelmiä voidaan suunnitella pyrokemiallisilla laskentaohjelmilla turvallisuuden varmistamiseksi.

Vedyn räjähdyksrajat ja vedyn hapetuskinetiikka Vedyn kinetiikkaa on laajasti tutkittu vedyn merkityksen vuoksi sovelluksissa, kuten rakettimootoreissa, ja sen keskeisessä roolissa yleisessä kemiallisessa kinetiikassa. Tyypilliset

kemialliset kinettiset mallit vedyn hiilivedyistä ovat hierarkkisia ja modulaarisia. Vetyä voidaan tuottaa välituotteena hiilivetyjen hapetusprosessissa, kuten metaanissa (CH₄). Vedyn kinetiikka on olennaisesti osa kaikkien hiilivetyjen kineettistä ja kostean hiilimonoksidin kinettistä mallia.

Palaminen

Järjestelmissä tapahtuvat reaktiot voidaan luokitella ketjun aloitusreaktioihin, ketjun haarautumisreaktioihin, ketjun etenemisreaktioihin ja ketjun päättämismarkkioihin. Ketjun aloitusreaktioissa tuotetaan radikaali ilman radikaalireaktanttia, kuten



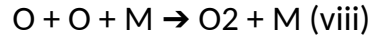
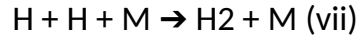
Ketjun haarautumisreaktioissa on nettoradikaalien tuotanto, kuten



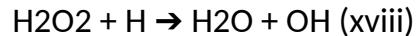
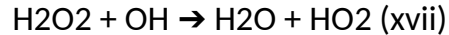
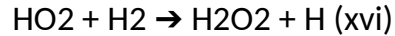
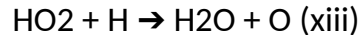
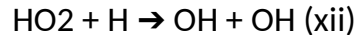
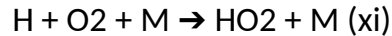
Ketjun etenemisreaktiossa reaktio kuluttaa ja tuottaa saman määrän radikaaleja, kuten



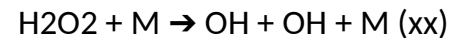
Ketjun päättämiskeinot on nettoraadikaalien tuhoaminen, kuten



Useimmat keinot ovat lämpötilasta ja paineesta riippuvia. Kokonaiskeinot $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ on kaikkien peruskeinotien summa. Vedyn räjähdysrajat voivat osoittaa tällaisia kilpailevia vaikutuksia. Vedyn räjähdysrajojen täydelliseen selittämiseen on myös sisällytettävä keinot, jotka sisältävät HO₂:n, hydroperoksyraadikaalin ja H₂O₂:n, vetyperoksidin.



12/11/23



Ketjureaktiot palamisjärjestelmissä

Ketjunaloituskeinot:

Näissä keinotissa tuotetaan raadikaali ilman raadikaalikeinotia, esimerkiksi:



$H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H$ Tässä MM edustaa kolmatta osapuolta, joka tarjoaa tai poistaa tarvittavaa energiaa.

Ketjunhaaroituskeinot:

Nämä keinot tuottavat nettoraadikaaleja, kuten:



Ketjunedistämiskeinot:

Näissä keinotissa kulutetaan ja tuotetaan sama määrä raadikaaleja, esim.: $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H_2 + OH \rightarrow H_2 + O + H$

Ketjunpäättämiskeinot:

Tässä tapahtuu nettoradikaalien tuhoaminen, kuten:



Ketjunpäättämisreaktioihin voi myös sisältyä reaktorisäiliön seinämän vuorovaikutus pintakemiallisesti.

Oksidaatiokinetiikan erityispiirteitä

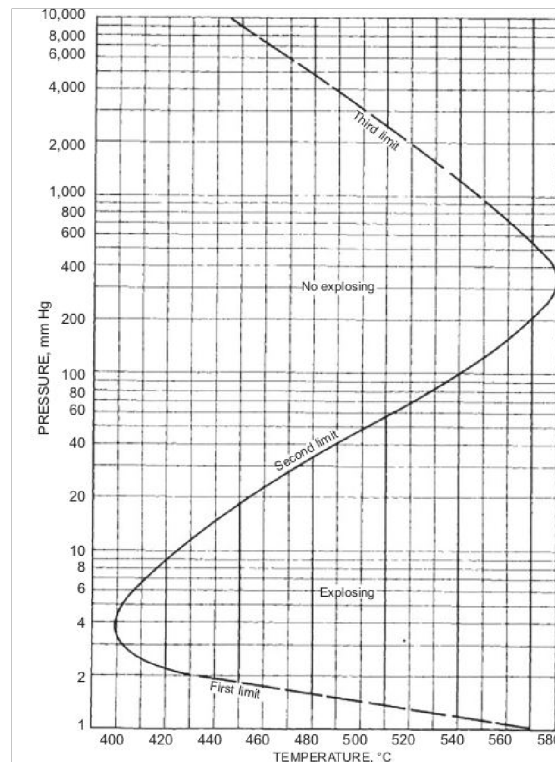
Lämpötilasta ja paineolosuhteista riippuen HO₂ ja H₂O₂ voidaan pitää suhteellisen vakaina lajeina tai kemiallisesti aktiivisina lajeina vedyn räjähdysrajojen selittämisessä.

Kuvassa Lewisin ja Elben kokeesta näytetään stoikiometrisen vety/happiseoksen räjähdysrajat KCl-pinnoitetussa astiassa, jonka halkaisija on 7,4 cm. Lämpötilat ja paineet vastaavat reaktantteja sisältävän pallomaisen astian alkuperäisiä latausolosuhteita. Kuten kuvasta Lewisin ja Elben kokeesta näkyy, on olemassa alueita, jossa vety voi räjähtää ja toisia alueita, joissa räjähdystä ei voi tapahtua. Havaitaan myös, että merkittävää reaktioedistymistä ei tapahdu alle noin 675 K lämpötilassa, ja että yli 850 K lämpötilassa räjähdys tapahtuu spontaanisti. Tässä lämpötilaalueessa on olemassa kolme räjähdysrajaa.

Räjähdysrajat eivät ole palavuusrajoja. Räjähdysrajat ovat paine-lämpötilarajat tietyille polttoaine/hapetinseokselle, jotka erottavat hitaiden ja nopeiden reaktioiden alueen.

12/11/23

Räjähdyskäyttäytymisen ymmärtämiseksi voimme seurata tiettyä pystysuoraa viivaa, esimerkiksi 500°C, alkaen alimmasta paineesta ylöspäin korkeimpaan paineeseen kuvassa Lewisin ja Elben kokeesta. Räjähdystä ei tapahdu alueella alle noin 1,5 mmHg (alle ensimmäisen räjähdysrajan). Tämä johtuu siitä, että aloitusvaiheen (ii) ja ketjun haarautumisen/etenemisen vaiheiden (iii)-(vi) tuottamat vapaat radikaalit tuhoutuvat/sammutetaan reaktorin seinämällä, mikä on ketjun päättämiprozessi. Ilman



radikaaliallasrakennusprosessia räjähdystä ei tapahdu. Seinäreaktioita ei ole

nimenomaisesti sisällytetty kaasufaasin kemiallisiin kinettisiin malleihin, koska ne eivät ole kaasufaasin reaktioita.

Seos räjähtää, jos seoksen painetta nostetaan yli 1,5 mmHg:n (yli ensimmäisen räjähdysrajan, mutta alle toisen räjähdysrajan). Paineen kasvaessa reaktionopeudet kasvavat ja radikaalien diffuusio seinään hidastuu. Tässä olosuhteessa radikaalien tuotantoprosessi (iii)–(vi) hallitsee radikaalien tuhoutumista reaktorin seinämällä.

Stoikiometria

Ydinkohdat:

* Vedyn kinetiikka, on tärkeää erityisesti rakettiteknologiassa ja kemiallisessa kinetiikassa yleisesti.

* Vedyn ja hiilivetyjen kemialliset kinetiikkamallit ovat monimutkaisia.

* Vety voi syntyä välituotteena hiilivetyjen hapettumisprosessissa. * Polttoreaktiot jaetaan ketjunaloitus-, ketjunhaaroittumis-, ketjuneteneviin ja ketjunpäättäviin reaktioihin. * Lähes kaikki reaktiot ovat lämpötila- ja paineherkkiä.

Jos reaktorin painetta nostetaan edelleen yli 50 mmHg:n (yli toisen räjähdysrajan, mutta alle kolmannen räjähdysrajan), seos lakkaa olemasta räjähtävä. Paineen noustessa reaktion (xi) reaktionopeus kasvaa geometrisesti ja ohittaa Hradikaalin kilpailun ketjun haarautumisreaktiossa (iii). Suhteellisen alhaisissa lämpötilaolosuhteissa HO₂ on reagoimaton (metastabiili), joten reaktio (xi) on olennaisesti ketjun päättämisreaktio. Siksi HO₂:lla on riittävästi aikaa diffuusoitua reaktorin seinämälle ja tuhoutua heterogeenisessä pintareaktiossa (HO₂-lajit yhdistyvät pinnoilla muodostaen H₂O:n ja O₂:n).

Vedyn räjähdysrajat osoittavat reaktioiden kilpailevat vaikutukset. Vedyn räjähdysrajojen selittämiseksi tarvitaan myös tietoa HO₂:n ja H₂O₂:n reaktioista.

Reaktiokinetiikan mallinnuksen perusteet

Reaktiokinetiikan malli:

Malli kuvaa perusreaktiovaiheita, jotka tapahtuvat polttoaineen/hapettimen muuttuessa lopputuotteiksi. Kinetiikan mallinnuksessa käytetään yleisesti muokattua Arrheniuksen kaavaa:

$$k = AT^n \exp(-E_a/RT)^k$$

Tässä k on reaktionopeuskerroin, T on lämpötila, E_a on aktiivisuusenergia ja A on esieksponentiaalinen törmäyskerroin.

Arrheniuksen kaavan sovellus:

Monet reaktiot noudattavat klassista Arrheniuksen käyttäytymistä ja voidaan ilmaista yksinkertaisella eksponentiaalisella termillä.

Kuitenkin merkittävää ei-Arrhenius-käyttäytymistä esiintyy laajoilla lämpötila-alueilla polttamisjärjestelmissä, joten nopeuskerrointa k on korjattava lämpötilan mukaan.

Moninkertaiset reaktiot ja kolmas osapuoli:

Esimerkiksi reaktiossa $O+H_2=H+OHO+H_2=H+OH$ on olemassa moninkertaisia reaktioita.

Reaktion todellinen nopeus on näiden moninkertaisten reaktioiden nopeuksien summa. Kolmannen osapuolen törmäystehokkuus $\epsilon\epsilon$ on

erilainen eri lajeille ja sillä on tärkeä rooli kinetiikan mallissa.

Paineen vaikutus reaktioihin:

Jotkut reaktiot riippuvat paineesta.

Korkeasta paineesta alkaen, nopeuskerroin pienenee kolmannen osapuolen konsentraation vähentyessä. Paineen vaikutus näihin reaktioihin voidaan kuvata Lindemann-Hinshelwoodin reaktiokaaviolla ja laskea käyttäen klassista Troe-formalismia.

Vedyn syttyminen

Vedyssä erotetaan tyypillisesti kaksi syttymistyyppiä: *pakotettu syttyminen* ja *itsestään syttyminen* (spontaaninen syttyminen).

Pakotettu Syttyminen

Yleisin muoto - Kipinäsytytys:

Tavallisin pakotettu sytytystapa on kipinäsytytys, jota käytetään autojen

moottoreissa. Kipinä siirtää energiaa kaasumaiseen polttoaine/ilma-seokseen nostamalla seoksen lämpötilaa ja tuottamalla tietyn määrän radikaaleja.

Syttymisen minimaalisen energian käsite on otettu käyttöön arvioimaan polttoaineiden syttyvyyttä. Tämä minimaalinen energia riippuu monista tekijöistä, kuten elektrodien välisestä etäisyydestä, geometriasta ja seoksen olosuhteista.

Minimaalinen syttymisenergia:

Useimmat kokeelliset tutkimukset minimaalisesta syttymisenergiasta, joissa tarkastellaan elektrodien välistä etäisyyttä, tarjoavat pienimmät arvot (Glassman et al., 2014). Yleisesti käytetty elektrodien geometria on metallitanko. Mielenkiintoista on, että minimaalisen syttymisenergian ja sammutusetäisyyden välillä näyttää olevan suora yhteys (Glassman et al., 2014).

Itsestään syttyminen

Autoignition-viive:

Vedyn itsestään syttyminen voi aloittaa räjähdysreaktion tai jatkuvan palamisen riippuen käyttöpaineesta ja -lämpötilasta. Paine ja lämpötila vaikuttavat ketjunedistämisen- ja -päättämisenreaktioiden kilpailuun. Ketjunedistämisenreaktioiden hallitsevuus voi johtaa vaikeasti hallittavaan räjähdykseen.

Tärkeät parametrit:

Seitsemän tärkeää parametria, jotka vaikuttavat vedyn itsestään syttymiseen, ovat: (1) seoksen paine, (2) seoksen alkulämpötila, (3) ekvivalenssisuhde, (4) laimennusaineen osuus seoksessa, (5) sekoittumisaste, (6) polttoaineen seos ja

(7) virtauksen leikkausjännitys tai aikaskaala.

Teoriassa paineen kasvu lisää molekyylien törmäystodennäköisyyttä ja kasvattaa seoksen itsestään syttymisluonnetta annetussa lämpötilassa, ekvivalenssisuhteessa ja muissa seoksen

¹²olosuhteissa./11/23

Kompleksinen riippuvuus paineesta:

Itsestään syttymisessä on monimutkainen riippuvuus paineesta polttoaineseoksen perusteella. Esimerkiksi metanin tai maakaasun (NG) syttymisviive pienenee paineen kasvaessa, mutta puhdas vety näyttää erikoisen trendin paineen suhteen (Brower et al., 2013).

Vedyn Itsestään syttymisen tutkimukset

Vedyn itsestään syttymistä on tutkittu laajasti. Kokeellisia tietoja vedyn itsestään syttymisviiveistä on saatu jopa yli 200 atmin superkriittisiin olosuhteisiin asti (Karimi et al., 2021; Shao et al.,

2019). Useimmat kinetiikkamallit toimivat tyydyttävästi korkeissa lämpö

Vedyn syttymismekanismit tarkemmin

Vedyllä on tyypillisesti kaksi syttymistyyppiä: pakotettu syttyminen ja itsestään tapahtuva syttyminen (automaattinen syttyminen).

Yleisin pakotetun syttymisen muoto on todennäköisesti kipinäsytytys, joka tapahtuu auton moottoreissa. Kipinä varastaa energiaa normaalisti kaasumaiseen polttoaine/ilmaseokseen lämmittääkseen seoksen lämpötilaa ja tuottaakseen tietyn määrän radikaaleja. Tämän vuoksi käytetään pienimmän syttymisenergian käsitettä arvioimaan polttoaineiden syttyvyyttä. Pienimmän syttymisenergian yksityiskohtainen mekanismi on melko monimutkainen. Energian määrään vaikuttavat useat tekijät, kuten elektrodien väli ja geometriat sekä seoksen olosuhteet, jotka vaikuttavat sähköpurkauksen tuottoon ja lämmönsiirron ominaisuuksiin. Useimmat kokeelliset tutkimukset pienimmästä syttymisenergiasta elektrodien välin avulla antavat pienimmät arvot, ja yleisimmin käytetty elektrodien geometria on metallitanko. Mielenkiintoista on, että näyttää olevan suora yhteys pienimmän syttymisenergian ja sammutusetaisyyden välillä.

Toinen kriittinen parametri polttoaineen kinetiikan karakterisoimiseksi on itsestään tapahtuvan syttymisen viive. Vedyn itsestään tapahtuva syttyminen voi aloittaa räjähdysreaktion tai kestävän palamisen perustuen käyttöpaineeseen ja lämpötilaolosuhteisiin. Paine ja lämpötila voivat vaikuttaa siihen, miten ketjun etenemis- ja päättämisreaktiot kilpailevat. Ketjun etenemisreaktionopeuksien hallitsevuus on epätoivottavaa, koska se voi johtaa vaikeasti hallittavaan räjähdykseen. Tasapaino etenemis- ja päättämisreaktioiden nopeuksien välillä voi suosia vakaata palamista. Näin ollen vedyn itsestään tapahtuvan palamisen ja räjähdysominaisuuksien tutkiminen on kriittistä.

Seitsemän tärkeää parametriä, jotka vaikuttavat vedyn itsestään tapahtuvaan syttymiseen, ovat: (1) seoksen paine, (2) seoksen alkulämpötila, (3) ekvivalenssisuhde, (4) laimennusaineen prosenttiosuus seoksessa, (5) sekoittumisen aste, (6) polttoaineen seos ja (7) leikkausjännitys tai virtauksen aikaskaala.

Teoreettisesti paine lisää molekyylien törmäysmahdollisuutta ja lisää seoksen itsestään tapahtuvaa syttymisluonnetta annetussa lämpötilassa, ekvivalenssisuhteessa ja muissa seoksen olosuhteissa.

Kuitenkin todellisuudessa itsestään tapahtuvalla syttymisellä on monimutkainen riippuvuus paineesta polttoaineen seoksen perusteella. Esimerkiksi seuraavan kalvon kaavion CH₄:n tai maakaasun (NG) syttymisviive vähenee paineen myötä, mutta puhdas vety näyttää erikoisen suuntauksen (sininen viiva) paineen kanssa.

Lisäksi kuvan trendit voivat vaihdella alkulämpötilojen perusteella. Tietyn lämpötilan alapuolella seos ei ehkä itsestään syty paineesta tai polttoaineen koostumuksesta riippumatta.

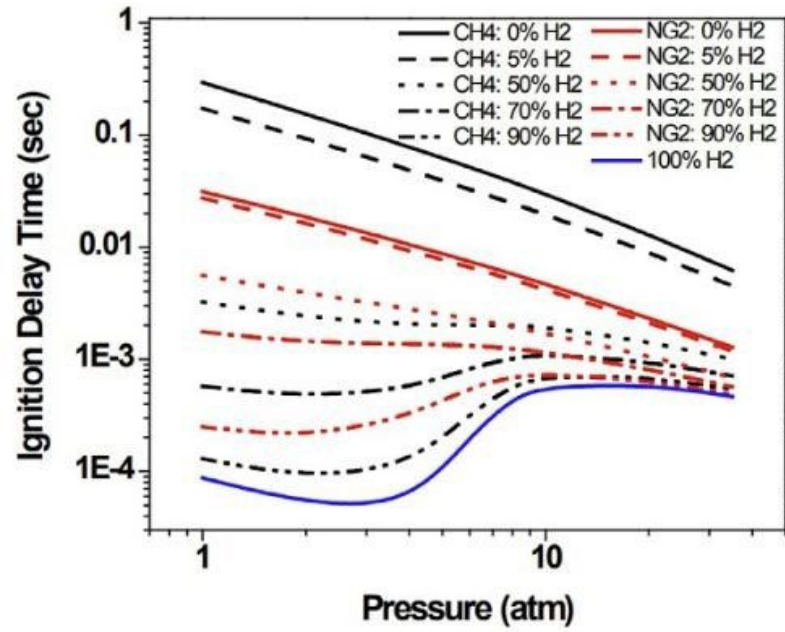
Vedyn itsestään tapahtuvaa syttymistä on tutkittu laajasti menneisyydessä. Kokeellisia tietoja vedyn itsestään tapahtuvista syttymisviiveistä saatiin ylös yli 200 atmin ylikriittisiin olosuhteisiin asti, ja useimpien kinettisten mallien suorituskyky korkean lämpötilan olosuhteissa (yli 1200 K) on tyydyttävä. Kuitenkin tilanne muuttuu monimutkaiseksi alhaisemmissa lämpötilaolosuhteissa (alle 1000 K).

Monet tutkijat ovat hypoteesin mukaan esittäneet, että epäpuhtaudet (epäpuhtaudet, hiukkaset ja laitoksen pinnat) voivat vaikuttaa korkean vetytason (HHC) polttoaineiden itsestään tapahtuvaan syttymiseen matalissa lämpötiloissa (esikuumennuksessa, $T \approx 600\text{--}1000\text{ K}$) ja siten vaikuttaa flashbackiin.

Iskuputkitutkimuksissa kokeellisen pinnan saastuminen vähensi H₂:n syttymisviivettä verrattuna puhtaaseen putkeen. Pinnat

voisivat edistää kemiallista induktiota katalyyttisinä parannuksina H₂-järjestelmissä. Lisäksi havaittiin, että jopa 0,01 µm kokoiset hiukkaset (kaasuissa) olivat vastuussa epätasaisesta, kiihtyneestä syttymisestä, ja että näkymättömät hiukkaset seinäkammion seinämällä (jopa polttoainelaimissa tapauksissa) toimivat hiukkasvarastona. Tämän vuorovaikutuksen ajateltiin johtuvan polttoaineen katalyyttisestä hapettumisesta hiukkasen pinnalla. Havaittiin, että kasvavalla vetytason kokeilla oli aina hiukkasten syttymisen hallinta. Kaasufaasin tuottamat radikaalit voivat rekombinoitua metallipinnalla, ja pinnan kemia vaikuttaa alemman (ensimmäisen) räjähdysrajan, koska tämä raja viittaa erittäin mataliin subatmosfäärisiin paineisiin ($\approx 1/100\text{ atm}$), jotka vaikuttavat astian pintaan. Äskettäin tutkittiin H₂-O₂-seosten esisyttymisen energian vapautumisen vaikutuksia iskuputkessa korkean nopeuden kuvauksen ja perinteisen paineen ja emissiodiagnostiikan avulla. Syttymisviivettä ja aikaeriteltyjä kamerakuvasekvenssejä otettiin heijastuneiden iskuaaltojen takaa kahdelle vetyseokselle. Kokeita suoritettiin sekä puhtaassa että likaisessa iskuputkilaitteistossa; kuitenkin syttymisviiveiden välillä ei ollut havaittavia eroja kahden testityypin välillä. Korkean pitoisuuden seos (15% H₂/18% O₂/Ar) koki energian vapautumisia deflagraatioliekkeinä, joita seurasivat paikalliset räjähdykset lämpötiloissa <1000 K. Alemman pitoisuuden seoksen painehistoriat eivät osoittaneet esisyttymisen energian vapautumisen merkkejä. Lisätutkimuksia tarvitaan edelleen vedyn syttymisominaisuuksista matalissa lämpötilaolosuhteissa.

CH4, NG, ja H2 polttoaineiden Itsesyttymisviive (Brower et al.,



2013).

Yhteenveto

Deflagraatio = Liekehtiminen

Detonaatio = Räjähdyk

Vedyn DDT-piste >28% NTP ilmassa

Varmista vapaa poistuminen ilmakehään

Konsentraatiomittaushälytys katon korkeimpaan kohtaan

Liityntöjen merkintä ja dokumentaatio

Vuotojen hallinta

Yleinen räjähdysvaara.

Hajuttomuus, Värittömyys, Näkymättömyys

VIHREÄN
SIIRTYMÄN
TUOTEKEHITYS

Kiitos!

