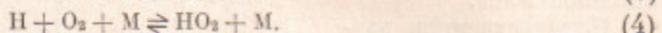
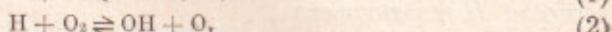
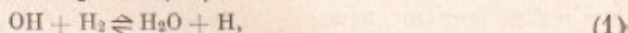


Л. А. ЛОВАЧЕВ, В. Т. ГОНТКОВСКАЯ

НЕЛИНЕЙНОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ В КИНЕТИКЕ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

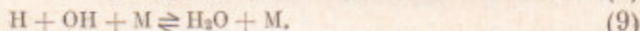
(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 7 IV 1971)

Изучение самовоспламенения при окислении водорода (¹⁻³) привело к тому, что эта разветвленная цепная реакция была изучена наиболее полно, а константы ее элементарных процессов многократно измерены (⁴). Основная часть схемы окисления водорода без участия процессов на стенках записывалась следующим образом (¹⁻³):



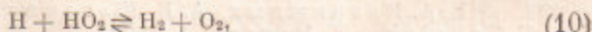
Линейная схема с тремя активными центрами получается из (1) — (4) при $k_{-1} = k_{-2} = k_{-3} = k_{-4} = 0$ и без учета выгорания. Из решения для линейной схемы (²) следует, что при $\phi = 2k_2[\text{O}_2] - k_4[\text{O}_2][\text{M}] < 0$ идет медленная реакция, а при $\phi > 0$ происходит самоускорение, которое заканчивается взрывным самовоспламенением.

Процесс (4) был введен в схему окисления для объяснения наблюдаемого на опыте второго предела (³). При этом сразу же возникал вопрос о последующем поведении HO_2 . Было предположено, что радикал HO_2 является малоактивным (³). Такое предположение не нашло подтверждения при измерении элементарных констант с участием HO_2 в последующие годы (⁴). В (^{5, 6}) исследовались нелинейные эффекты окисления H_2 во фронте пламени с учетом (5) — (9):



В (³) отмечается, что процесс (5) мог бы существенно изменить кинетику около второго предела, если бы он шел с заметной скоростью. Роль (5) рассматривалась в (¹) при повышенном иницировании.

Система прямых и обратных процессов (1) — (9) не дает медленной реакции для $\phi < 0$ выше второго предела. Добавление процессов (10) — (16) не изменяет этого результата:



Система изотермических кинетических уравнений для OH , H , O , HO_2 , H_2O_2 , H_2 , O_2 и H_2O с учетом прямых и обратных процессов (1) — (16) при k_1 по (4) решалась на ЭВМ. Считалось, что время задержки воспламенения t_a равно времени образования 10% H_2O . Характер изменения OH , H и O сначала аналогичен их поведению при $\phi < 0$ в трехцентровой линейной задаче $d^2[i]/dt^2 < 0$ при $t > 0$. Однако через некоторое время после этого возрастающая концентрация HO_2 становится достаточной для того, чтобы скорость $k_5[\text{H}][\text{HO}_2]$ вызвала ускоряющееся накопление OH , которое в последующем развитии приводит к тому, что $d^2[\text{H}]/dt^2$ и $d^2[\text{O}]/dt^2$ становятся положительными. Это заканчивается типичной взрывной вспышкой с быстрым возрастанием OH , H , O и H_2O , как и при $\phi > 0$. Такие качественные особенности поведения кинетических уравнений, обусловленные нелинейностью, реализуются при очень малых степенях выгорания. При давлениях выше 2-го предела время задержки воспламенения $t_a < t_d$, где $t_d = x^2/2D$ — время диффузии к стенке реакционного сосуда. При столь быстром развитии самовоспламенения реакции на стенке не могут влиять на удаленные области реакционного сосуда. В интервале между 2-м и 3-м пределами увеличивается $t_d \sim P$, но возрастание t_a по схеме (1) — (16) не изменяет соотношения времен $t_a < t_d$ для всего полуострова невоспламенения между давлениями P_2 и P_3 .

Таким образом, схема (1) — (16) не может объяснить 2-й и 3-й пределы, так как в этой схеме процесс (4) не является обрывом, а вследствие того что $t_a < t_d$, гибель HO_2 на стенке не может остановить взрывное развитие окисления в центре сосуда. Только для малых сосудов ($x < 0,5$ см) может быть достигнуто условие, когда $t_a = t_d$. Необходимое увеличение t_a по сравнению с тем, которое получается по схеме (1) — (16), может быть обеспечено только за счет объемных реакций, снижающих концентрацию HO_2 и вызывающих поэтому уменьшение скорости $k_5[\text{H}][\text{HO}_2]$ в уравнении для OH . Если к схеме (1) — (16) добавить процесс



то в интервале между P_2 и P_3 сильно возрастут t_a . Зависимость t_a от P для $T = 800^\circ \text{K}$ представлена на рис. 1. Теперь $t_a > t_d$ и при больших t_a процесс развивается в режиме медленной реакции. При $t_a \approx t_d$ гибель активных центров на стенке вызывает сильное затягивание времени развития процесса по сравнению с t_d , которое на рис. 1 вычислено без учета влияния стенок. Временная зависимость влияния диффузии к стенке могла бы быть определена по решению системы уравнений диффузии и уравнения теплопроводности. Однако развитие окисления во времени осложняется еще рядом обстоятельств.

Конвекция может оказывать воздействие на временное развитие процесса при относительно высоких давлениях и по мере увеличения размеров сосудов, когда молекулярная диффузия проявляется лишь через большие промежутки времени. В (7) было установлено, что в газах влияние конвекции на самовоспламенение начинает сказываться уже при числах Грасгофа $\text{Gr} \approx 600$. В (8) дается опытная зависимость времени возникно-

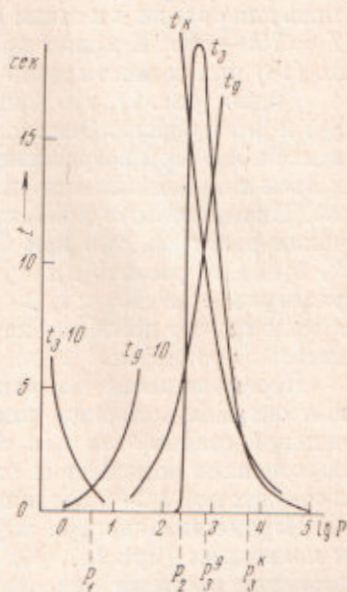


Рис. 1. Зависимость времени задержки t_a , времени диффузии t_d ($x = 4$ см) и времени возникновения конвекции t_k от давления P (мм рт. ст.) для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при $T = 800^\circ \text{K}$

вения конвекции t_k для чисел $Pr \geq 10$:

$$t_k = \frac{70}{[g(1 - \rho'/\rho)]^{1/2}} (v)^{1/2} (a)^{-1/2}, \quad (18)$$

где g — ускорение, ρ — плотность, v — кинематическая вязкость, a — температуропроводность. По-видимому, соотношение (18) можно применять для оценки и к газам ($Pr \approx 1$). Итак, $t_k \sim 1/P^{1/2}$, т. е. конвекция для $T = 700-800^\circ K$ может проявляться при $P > 300$. На рис. 1 t_k вычислено по (18) при разности температур $5-7^\circ K$.

Видно (рис. 1), что одна только молекулярная диффузия могла бы дать 2-й и 3-й пределы. Эти же пределы могут быть получены и только за счет конвекции. При возрастании размеров t_d будет увеличиваться, а t_k оставаться неизменным или снижаться, если разность плотностей станет больше. Интенсивность конвективного движения будет возрастать при увеличении размеров, так как $Gg \sim x^3$. Таким образом, пока $t_s > t_d$ давление P_2 будет возрастать при увеличении размеров. Дальнейшее увеличение размеров приведет к $t_d > t_s$, и тогда P_2 определится условием $t_k < t_s$, а в этом случае давление на 2-м пределе, по-видимому, почти не будет зависеть от размеров.

Перемешивание, вызванное выпуском смеси в реакционный сосуд, может оказывать сильное влияние на развитие процесса окисления в начальной стадии, так как такое движение реагирующей смеси вызывает повышенное воздействие стенок при $t > 0$. Распределение температуры в сосудах при $t > 0$ изучалось в (9, 10).

Перемешивание при впуске, молекулярная диффузия (когда $t_s > t_d$) и конвекция (при $t_s > t_k$) вызывают значительное увеличение времени развития процесса окисления по сравнению с t_s , приведенным на рис. 1. Все эти эффекты приводят к тому, что реальная зависимость $t_s = f(P)$ приобретает еще более резкий характер в смысле быстроты возрастания времени развития процесса окисления в узком интервале изменения давления. Поэтому наблюдаемые на опыте пределы воспламенения воспринимаются как некоторая резкая граница перехода от вспышки к медленной реакции. При переходе к более низким, чем на рис. 1, температурам время задержки t_s увеличивается, а интервал давлений, в пределах которого $t_s \geq t_d$, возрастает. Таким образом, при некоторой пониженной температуре реализуется условие $P_1 = P_2$, которое ограничивает полуостров самовоспламенения со стороны низких температур. Третий предел по мере снижения температуры исчезает вследствие того, что при любых P $t_s > t_d$ и $t_s > t_k$.

Переход к более высоким, чем на рис. 1, температурам приводит к снижению t_s и уменьшает интервал давлений, внутри которого $t_s \geq t_d$. Дальнейшее увеличение температуры создает условие, когда $P_2 = P_3$. Это условие определяет наиболее высокую температуру T_m , отделяющую полуостров невоспламенения от области воспламенения. При более высоких температурах $T > T_m$ характер изменения $t_s = f(P)$ сходен с тем, который изображен на рис. 1, но самовоспламенение происходит при любых P и $T > T_m$. Эта область самовоспламенения разделена на две подобласти границей, определяемой условием $\phi = 0$.

Установление предельных давлений P_1 , P_2 и P_3 по равенству времен (рис. 1) следует понимать как доказательство существования всех трех пределов по схеме окисления (1) — (17). Вместе с тем эта процедура определяет и некоторые интервалы давлений, внутри которых будут находиться значения каждого из трех пределов. Точное значение предельных давлений может быть определено только по решению системы уравнений Навье — Стокса, теплопроводности, диффузии и неразрывности. При идеальном впуске смеси начальные условия для этой системы уравнений могут быть точно сформулированы. Реальный выпуск смеси в реакционный сосуд осуществляется за конечное время и сопровождается турбулентным движением.

ем, рассмотрение которого чрезвычайно затруднительно. Это не позволяет задать начальные условия в полном соответствии с наблюдаемыми на опыте впуском и самовоспламенением. Применение вместо впуска способов изменения давления в нагретом сосуде или нагрева смеси в сосуде не исключает трудностей, связанных с заданием точных начальных условий.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1958. ² В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, М., 1958. ³ В. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрыва в газах, М., 1968. ⁴ В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозажигательных реакций, М., 1970. ⁵ Л. А. Ловачев, В. Я. Басевич и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1256. ⁶ Л. А. Ловачев, В. Я. Басевич и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 881. ⁷ P. G. Ashmore, B. J. Tyler, T. A. B. Wesley, Eleventh Symp. (Intern.) on Combustion, Pittsburg, 1967, p. 1133. ⁸ А. Г. Мержанов, Э. А. Штессель, ДАН, 191, 779 (1970). ⁹ P. Gray, P. R. Lee, Eleventh Symp. (Intern.) on Combustion, Pittsburg, 1967, p. 1123. ¹⁰ D. H. Fine, P. Gray, R. Mackinven, Proc. Roy. Soc. A, 316, 223 (1970).