

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Н. АЛЕКСАНДРОВ, В. В. АЗАТЯН

О КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ В НЕКОТОРЫХ
РАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЯХ ВБЛИЗИ ПЕРВОГО
ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 29 XI 1972)

Несмотря на распространность цепных процессов, в настоящее время не все закономерности удается количественно описать даже в случае наиболее хорошо изученных реакций. Остается невыясненным вопрос о количественном соотношении цепных гомогенных, гетерогенных и тепловых факторов при воспламенении внутри полуострова.

Представляется естественным, что изучение этих соотношений необходимо проводить на системах, механизм горения которых достаточно хорошо известен. Горение смесей водорода и окиси углерода с кислородом вблизи нижнего предела воспламенения довольно много изучалось⁽¹⁻³⁾, и были выяснены многие существенные закономерности процесса. В свете поставленной нами задачи, а также и потому, что процессы горения этих систем относительно просты и не осложнены, например, наличием неустойчивых промежуточных молекулярных соединений, детальное изучение воспламенения внутри полуострова проводилось именно в этих системах.

При предположении, что роль поверхности сводится к обрыву цепей с постоянной удельной скоростью, без учета саморазогрева и отрицательного взаимодействия цепей, конечная глубина выгорания водорода при воспламенении вблизи нижнего предела определяется выражением⁽¹⁾

$$\eta_{\infty} = - \frac{p_1}{p_0} \ln(1 - \eta), \quad (1)$$

где p_1 — давление смеси на первом пределе, p_0 — начальное давление, η_{∞} — доля прореагировавшего к концу реакции кислорода.

В различных работах^(4, 5) предполагалось, что при горении могут протекать гетерогенные процессы, приводящие к увеличению эффективной скорости разветвления цепей или к уменьшению скорости их обрыва по ходу процесса. В настоящее время, когда в научной литературе высказано большое количество правдоподобных предположений, определяющим становится экспериментальное нахождение условий, при которых эти предположения выполняются. В работе⁽⁶⁾, в которой само положение предела указывало на наличие диффузионной области обрыва цепей, по крайней мере в начале процесса воспламенения, были обнаружены выгорания, во много раз превышающие определенные по выражению (1). В работе⁽⁷⁾ выгорания, значительно превышающие расчетные вблизи нижнего предела воспламенения, были обнаружены в кинетической области обрыва цепей, что (ввиду низких давлений реагирующей смеси и больших времен основной части превращения, доходящих до 15–20 сек.) позволило доказать нетепловой характер причин глубоких выгораний в этих конкретных условиях.

В работе⁽⁵⁾ было показано, что в рамках обычно принимаемого механизма горения H_2 первого предела воспламенения, объяснить аномально глубокие выгорания не удается даже в случае диффузионной области обрыва цепей. Как известно, в этом случае давление на пределе во много раз

выше и, значит, температуропроводность намного ниже, чем в случае обрыва в кинетической области.

Однако нужно отметить, что утверждая совместно с другими авторами⁽⁶⁾, что причиной глубоких выгораний могут быть различные гетерогенные факторы, мы вместе с тем указывали на заметную роль тепла как следствия ускорения реакции за счет этих факторов. Поскольку экспериментально наблюдаемые скорости реакции значительно превышают расчетные, мы вправе ожидать, что реальные разогревы тоже существенно больше тех, которые получены в указанном расчете.

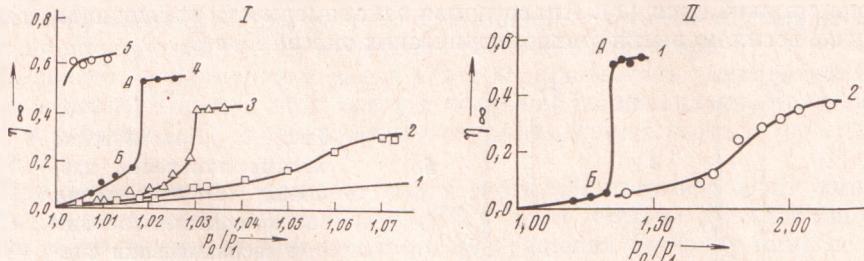


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость η_{∞} от p_0 / p_1 для стехиометрической смеси водорода с кислородом (I) и окиси углерода с кислородом (II). Для I: 1 — теоретическая зависимость согласно (1); 2 — при 644°; 3 — 605°; 4 — 580°; 5 — 536° С. Для II: 1 — при 560°, 2 — 660° С

Рис. 2. Кинетические кривые изменения давления при вспышке $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Кривые A и B соответствуют точкам A и B на рис. 1

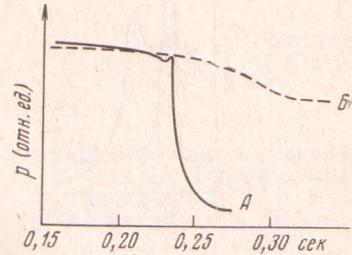


Рис. 2

Отметим, что ранее в работе⁽⁹⁾ вводились в рассмотрение два нижних предела воспламенения (предел самовоспламенения и предел медленной реакции), но выводы при этом были весьма слабо обоснованы.

В свете сказанного и для изучения механизма «апомально глубоких» выгораний представляло интерес детальное экспериментальное изучение кинетики процесса реакции вблизи нижнего предела воспламенения.

Опыты проводились на статической вакуумной установке. За ранее приготовленная смесь быстрым поворотом крана впускалась в нагретый сосуд. Применялась спаренная методика одновременной записи изменения давления и свечения хемилюминесценции реакции, описанная нами ранее⁽¹⁰⁾. Использовался реакционный сосуд из нержавеющей стали диаметром 55 и длиной 150 мм. Опыты проводились со стехиометрическими смесями водорода с кислородом, окиси углерода с кислородом, а также дейтерия с кислородом в интервале 520—690° С и при достаточно высоких начальных давлениях реагирующей смеси. Например, давление на нижнем пределе воспламенения смеси H₂ с O₂ равнялось 7,01 мм рт.ст. при 605°. Это указывает на то, что воспламенение в непосредственной близости к нижнему пределу в этих опытах происходило в диффузионной области обрыва цепей.

В дополнение к ранее описанной методике отметим, что в настоящей работе хемилюминесценция горения регистрировалась с помощью фотомножителя ФЭУ-39, перед которым устанавливался интерференционный ОН-светофильтр с максимумом пропускания при λ 2850 Å и шириной полосы пропускания 60 Å.

Основываясь на результатах работ^{(6), (7)} и, в частности, на нечетко выраженные изломы на кривых зависимости η_{∞} от p_0 / p_1 (эта часть данных

не была опубликована), можно было ожидать явления типа критических внутри полуострова, вблизи первого предела воспламенения.

Проведенные в настоящей работе измерения показали, что вблизи нижнего предела воспламенения наблюдается резкое увеличение выгораний в узкой области начальных давлений. Причем, как видно из рис. 1, I, при относительно низких температурах рост выгораний происходит скачком (кривые 3–5). Например, при температуре 580° С (4) при изменении начального давления смеси всего на 0,2% конечная глубина превращения η_{∞} увеличивается от 0,16 до 0,54. При повышении температуры резкость перехода сглаживается (2). Аналогичная закономерность наблюдалась также в случае воспламенения стехиометрических смесей D₂ с O₂.

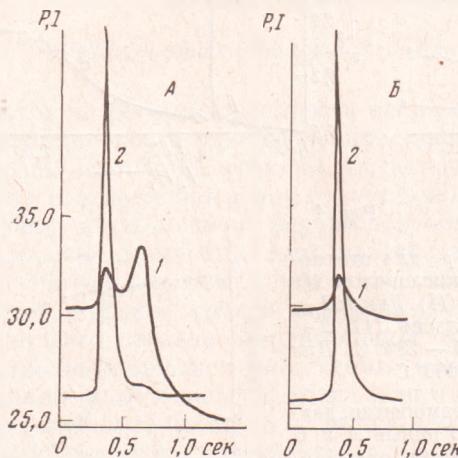


Рис. 3. Кинетические кривые изменения давления (1) и свечения (2) хемилюминесценции при воспламенении смеси 2CO + O₂. P — в мм рт. ст., I — интенсивность свечения в условных единицах. Начальные условия воспламенения для случаев А и Б — соответствуют точкам А и Б на рис. 1

Опыты с предварительно высушенной стехиометрической смесью CO и O₂ дали качественно подобные результаты (рис. 2, II).

Определенный интерес представляет изучение кинетических кривых в непосредственной близости к области резкого изменения конечных выгораний (точки А и Б на рис. 1, I и II). При воспламенении смеси водорода с кислородом в области правее точки А на рис. 1 на кинетической кривой наблюдается характерный излом (см. рис. 2, A). Из этой кривой видно, что правее точки излома скорость изменения давления претерпевает скачок. При одновременной записи хемилюминесценции и давления (на рис. 2 изменение свечения не приведено) видно, что кинетика свечения меняется так же резко (излом кривой), причем это резкое изменение наступает раньше излома на кривой изменения давления на $5-7 \cdot 10^{-3}$ сек.

Точки левее Б на рис. 1 соответствуют кривая Б на рис. 2. Эта кривая без изломов, т. е. характер процесса, очевидно, не меняется по ходу воспламенения.

На рис. 3 показано изменение давления и свечения гидроксила по ходу процесса воспламенения смеси окиси углерода с кислородом. Видно, что характер кинетических кривых изменения давления выше и ниже области резкого изменения конечных выгораний существенно различается. Выше этой области горение имеет четко выраженный двухстадийный характер (рис. 3, A). Причем падению давления предшествует его подъем, имеющий колебательный характер. Обращает на себя внимание факт значительной люминесценции в области регистрируемых частот лишь в первой фазе вспышки, хотя основная часть превращения имеет место на второй стадии. Ниже области резкого изменения η_{∞} (точки Б и левее на рис. 1, II) наблюдается свечение, соответствующее первому подъему давления, и имеет место неглубокое ($\eta \approx 0,05$) превращение. Нужно отметить, что при повышении начального давления смеси (точки, находящиеся правее точки А на рис. 1, II) первый подъем давления во время вспышки растет незначитель-

но, а второй пик давления растет быстро. Так, при $p_0 \approx 42$ мм рт.ст. прирост давления на втором пике равен ~ 8 мм.

Одной из причин таких больших увеличений давления, возможно, является саморазогрев смеси во время воспламенения. Если предположить, что подъем давления при воспламенении связан только с разогревом смеси CO и O₂, то из кинетических кривых изменения давления можно оценить верхнюю и нижнюю границы разогрева 530° и 180° С соответственно.

При вспышке гремучей смеси саморазогревы также имеют место, поскольку основная часть превращения происходит за время, приблизительно равное времени тепловой релаксации. Изменение давления в заключительной стадии воспламенения на рис. 3, возможно, частично обусловлено релаксационными процессами в основном теплового характера.

Характер воспламенения смеси CO и O₂ при низких температурах говорит в пользу горения этой смеси в основном по механизму, предложеному в работах (2, 3), с добавочным учетом указанных выше гетерогенных факторов.

При более высоких температурах нам удалось получить серию кинетических кривых воспламенения смеси CO и O₂, на которых главный пик свечения соответствует стадии основного превращения (второму пиру по давлению на рис. 3A), что согласуется с общепринятым в настоящее время механизмом горения этой смеси (11).

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958. ² Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, М., 1968. ³ В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ, 2, 340 (1961). ⁴ В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, М., 1969. ⁵ В. В. Азатян, Н. Н. Семенов, Кинетика и катализ, 13, 17 (1972). ⁶ Н. Н. Семенов, Е. Н. Александров и др., Кинетика и катализ, 14, № 3 (1973). ⁷ В. В. Азатян, Е. Н. Александров, М. Хачатрян, Физика горения и взрыва, 7, № 2 (1973). ⁸ В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, О. М. Саркисов, ДАН, 208, № 1 (1973). ⁹ B. F. Gray, Trans. Farad. Soc., 66, 1118 (1970). ¹⁰ В. В. Азатян, Е. Н. Александров, III Всесоюз. симпозиум по горению и взрывам, Л., 1971. ¹¹ Е. И. Кондратьева, В. Н. Кондратьев, ЖФХ, 11, 381 (1938).