

В. И. ВЕДЕНЕЕВ, Ю. М. ГЕРШЕНЗОН, О. М. САРКИСОВ

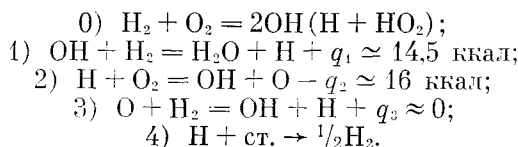
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕПЕЙ И ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ
ВБЛИЗИ НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ
ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ**

(Представлено академиком В. И. Кондратьевым 21 III 1972)

Как отмечалось ранее (¹), критические явления, а также характер протекания реакции связаны с тремя формами преобразования химической энергии горючего: 1) в потенциальную энергию атомов и радикалов; 2) в поступательную энергию молекул газовой смеси; 3) в колебательную энергию продуктов реакции и исходных веществ. Рассмотрение реакции водорода с кислородом вблизи нижнего предела самовоспламенения обычно ограничивается первым каналом преобразования энергии. Кроме того, при анализе даже этого одного канала в большинстве случаев используется кинетическая схема, содержащая только линейные по активным центрам стадии (²).

Целью данной работы было выяснение влияния различных нелинейных процессов на поведение реакции вблизи нижнего предела самовоспламенения.

Для смесей, богатых водородом, вблизи нижнего предела общепринята следующая кинетическая схема (²):



В качестве нелинейных процессов следует учесть разогрев газовой смеси и наиболее существенную квадратичную по активным центрам стадию



Условие самовоспламенения можно получать из анализа следующей системы алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} d(\text{H}) / dt &= a_1(\text{OH}) - (a_2 + K_4)(\text{H}) + a_3(\text{O}) + K_5(\text{O})(\text{OH}) = 0, \\ d(\text{O}) / dt &= a_2(\text{H}) - a_3(\text{O}) - K_5(\text{O})(\text{OH}) = 0, \\ d(\text{OH}) / dt &= -a_1(\text{OH}) + a_2(\text{H}) + a_3(\text{O}) - K_5(\text{O})(\text{OH}) \neq 2w_0 = 0, \\ C\rho d(T) / dt &= a_1g_1(\text{OH}) - a_2g_2(\text{H}) + K_5g_2(\text{O})(\text{OH}) - \alpha\Delta T = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\Delta T = T - T_0$, $a_1 = K_1(\text{H}_2)$, $a_2 = K_2(\text{O}_2)$, $a_3 = K_3(\text{H}_2)$; w_0 — скорость зарождения; $\alpha = 32K/d^2$ (⁶) — коэффициент теплопередачи; K — коэффициент теплопроводности; d — диаметр реактора; T_0 — температура стенок реактора.

По определению, данному в (^{1, 3-5}), предел самовоспламенения определяется условием слияния корней системы алгебраических уравнений (1). Учитывая, что разогревы малы, можно разложить зависящие от температуры коэффициенты в ряд по ΔT и свести учет тепловыделения к некоторому эффективному нелинейному разветвлению цепи. Так как температур-

ная зависимость коэффициентов имеет аррениусову форму, то разложение будет справедливо при $E_j \Delta T / RT_0^2 \ll 1$, где E_j — энергия активации процесса (j). Переходя к одной переменной, например H , и оставляя лишь члены не выше третьей степени по H , можно свести систему (4) к уравнению

$$A(H)^3 + B(H)^2 + C(H) + D = 0, \quad (2)$$

где коэффициенты A, B, C, D равны:

$$\begin{aligned} A &= A_1 + A_2, \quad A_1 = K_4^2 a_2 \left(\frac{E_2 Q}{\alpha RT_0^2} \right)^2, \quad A_2 = \frac{K_4^3 K_5}{a_1 a_3} \left(\frac{E_3 Q + E_2 g_2 a_2 / K_4}{\alpha RT_0^2} \right), \\ B &= B_1 + B_2, \quad B_1 = 2K_4 a_2 \left(\frac{E_2 Q}{\alpha RT_0^2} \right), \quad B_2 = - \frac{K_4^2 K_5}{a_1 a_3}, \\ C &= \varphi = 2a_2 - K_1, \quad D = 2w_0, \quad Q = g_1 - \frac{a_2}{K_2} g_2; \end{aligned} \quad (3)$$

B_2 — учитывает отрицательное взаимодействие цепей; B_1 — учитывает разогрев смеси; A_1 — учитывает тепловыделение в линейных стадиях; A_2 — тепловыделение в стадии 5).

Условие слияния корней уравнения (2) есть, как известно, равенство нулю дискриминанта кубического уравнения

$$4(X + Y) - 18XY + 27X^2Y^2 = 1, \quad (4)$$

где

$$X = AC / B^2; \quad Y = BD / C^2. \quad (5)$$

Без учета нелинейных процессов предел самовоспламенения описывается уравнением $\varphi = 0$, которое, согласно терминологии (⁴), будем называть пределом медленной реакции. Интересно сопоставить выражения (4) и (5) с пределом медленной реакции, а также выяснить, в каких условиях существенно тепловыделение, а в каких отрицательное взаимодействие цепей. Для этой цели удобно отдельно рассмотреть случаи, когда обрыв цепи происходит в диффузионной или в кинетических областях.

1. Обрыв цепи происходит в кинетической области. Как было сказано выше, в нулевом приближении предел самовоспламенения описывается выражением $\varphi = 0$, которое получается из (2) при $A = B = 0$. В следующем приближении следует учесть член $B(H)^2$. Очевидно, что в этом приближении предел самовоспламенения можно получить, если тепловыделение в линейных стадиях превосходит отрицательное взаимодействие цепей, т. е. $B_1 > B_2$. Оценим безразмерный параметр B_1 / B_2 в условиях нулевого приближения

$$2K_2 \gamma M = \varepsilon \bar{c} / d, \quad (6)$$

где ε — вероятность гетерогенной рекомбинации атомов H ; $\bar{c}$ — средняя тепловая скорость атомов H ; M — общая концентрация смеси; γ — парциальная доля кислорода.

Согласно кинетической теории газов, коэффициент теплопроводности K связан со средней длиной свободного пробега молекул λ газовой смеси соотношением:

$$K = \frac{1}{3} \bar{c} M \lambda C_v, \quad (7)$$

где C_v — молярная теплоемкость, λ — длина свободного пробега молекул смеси. Используя (3), (6) и (7), получим:

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{3}{32} \frac{K_1 K_3}{K_2 K_5} \frac{(1 - \gamma)}{\gamma} \frac{g_2 E_2}{C_v R T_0^2} \frac{\varepsilon d}{\lambda} = \beta \frac{\varepsilon d}{\lambda}. \quad (8)$$

Величина β слабо зависит от температуры и возрастает с уменьшением парциального содержания кислорода в смеси. Для стехиометрической смеси при $T = 800^\circ \text{K}$ $\beta \sim 1$.

В условиях, когда обрыв цепи происходит в кинетической области $\varepsilon d / \lambda \ll 1$, а, следовательно, $B = B_1 + B_2 < 0$. Поэтому предел самовоспла-

менения можно получить только в следующем приближении с учетом тепловыделения в нелинейной стадии 5). Физически очевидно, что в этом случае давление на пределе самовоспламенения выше, чем из условия $\varphi = 0$. Поэтому можно утверждать, что при увеличении давления в условиях $\varphi > 0$ должна наблюдаться еще одна критичность, связанная с пределом самовоспламенения.

2. Обрыв цепи происходит в диффузионной области обрыва цепи $\varepsilon d/\lambda > 1$. Поэтому, как видно из (8), $B_1 > B_2$. В этом случае предел самовоспламенения в первом приближении определяется уравнением:

$$\varphi = -2\sqrt{BD}. \quad (9)$$

При термическом зарождении и обычно применяемых геометрических размерах реактора $\sqrt{BD} \ll K_i$. Поэтому практически для определения предела самовоспламенения достаточно нулевого приближения ($\varphi \approx 0$).

Хотя учет тепловыделения дает малую поправку в положении предела, разогрев смеси может оказать существенное влияние на кинетику реакции.

Рассмотрим кинетику реакции вблизи предела самовоспламенения, пренебрегая отрицательным взаимодействием цепей, и учитывая тепловыделение только в линейных стадиях. Воспользуемся квазистационарностью по переменным O , OH и T . Введем безразмерные переменные

$$\xi = (H) / (O_2)_0; \quad \eta = ((O_2)_0 - (O_2)) / (O_2)_0; \quad \tau = tK_2(O_2)_0; \\ \theta = \Delta TE_2 / RT_0^2,$$

где $(O_2)_0$ — начальная концентрация кислорода.

Учитывая, что $\Delta T \ll T_0$, и воспользовавшись методом разложения экспоненты (6), получим систему уравнений

$$\begin{aligned} d\xi / d\tau &= 2\xi(1 - \eta)e^\theta - 2a\xi, \\ d\eta / d\tau &= \xi(1 - \eta)e^\theta, \\ \frac{b}{a} \xi(1 - \eta)e^\theta &= \theta. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $a = K_4 / 2K_2(T_0)(O_2)_0$ — характеризует начальное превышение давления над пределом, $b = K_4(O_2)_0(q_1 - q_2/2)E/dRT_0^2$. На начальной стадии реакции, когда разогревы малы ($\theta \ll 1$), входящие в систему уравнений (10) экспоненты могут быть заменены рядом Тейлора. Тогда кинетическое уравнение связи упростится

$$\frac{d\xi}{d\eta} = 2 - \frac{2a}{1 - \eta} + 2b\xi. \quad (11)$$

Уравнение (11) справедливо лишь при начальной стадии реакции при $b\xi \ll 1$ или, что то же самое, при $\theta \ll 1$. Решение уравнения (11) при нулевых начальных условиях $\xi|_{\eta=0} = 0$ имеет вид:

$$\xi = e^{2b\eta} \left\{ \frac{1 - e^{-2b\eta}}{b} - 2ae^{-2b} [E_i^*(2b) - E_i^*[2b(1 - \eta)]] \right\}, \quad (12)$$

где $E_i^*(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt$ — интегральная показательная функция, протабулированная в (7). При $b \rightarrow 0$ решение (12) переходит в известное изотермическое решение ⁽²⁾:

$$\xi = 2\eta + 2a \ln(1 - \eta). \quad (13)$$

При значениях параметра $2b \gg 1$ кинетика реакции вблизи предела меняется. Используя асимптотику интегральной показательной функции

для больших значений аргумента $E_{i(x)}^* \simeq \frac{e^x}{x}$ (7) решение (12) можно заметно упростить. На самой начальной стадии при $b\eta \ll 1$ решение (12) можно заменить параболой

$$\xi = 2\eta(1-a) + \eta^2[2b(1-a) - a]. \quad (14)$$

Разлагая изотермическое решение (13) в ряд по η при малых превышениях над пределом, получим

$$\xi = 2\eta(1-a) - a\eta^2. \quad (15)$$

При $a \rightarrow 1$, т. е. при приближении к пределу, кинетика реакции на начальной стадии совпадает с изотермической кинетикой. При уменьшении a тепловыделение в некоторый момент будет компенсировать уменьшение ϕ за счет выгорания кислорода. При выполнении условия

$$a < \frac{2b}{1+2b} \simeq 1 - \frac{1}{2b} \quad (16)$$

развитие реакции начнет отличаться от изотермического решения (13). Так как коэффициент при η^2 в формуле (14) станет положительным, то концентрация атомов будет возрастать за счет разогрева, даже несмотря на расход молекулярного кислорода. Поэтому при выполнении (16) можно ожидать аномально больших выгораний.

При $\gamma = 1/2$, $T_0 = 800^\circ \text{K}$; $q_1 - q_2/2 = 6500$ ккал/моль, величина $2b \simeq 10-15$.

Так как полная экзотермика реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2$ значительно больше принятой здесь величины $q_1 - q_2/2$, то в реальных условиях значения параметра $2b$ могут быть больше. Не исключено, что энергия может поступать в объем молекул H_2 , образуемых в гетерогенной стадии 4. Критическое условие предела выгорания получено для средних по объему концентраций и температур. На самом деле резкое изменение степени превращения произойдет, если вызванное разогревом смеси увеличение скорости реакции в центре сосуда компенсирует ее падение за счет выгорания.

Таким образом, хотя экспериментально фиксируемые пределы самовоспламенения в кинетической и диффузионной областях обрыва цепи описываются одним и тем же условием $\phi = 0$, кинетика реакции принципиально различна. Отличие предела самовоспламенения от предела медленной реакции проявляется в том, что вблизи предела самовоспламенения разогрев смеси может существенно изменить кинетику реакции.

Авторы выражают благодарность Г. А. Капраловой за ценные советы.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. М. Саркисов, Ю. М. Гершензон, В. И. Веденеев, Теоретич. и эксп. хим., № 3 (1972). ² Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изв. АН СССР, 1958. ³ С. Н. Yang, B. F. Gray, XI Symposium on Combustion, 1967, p. 1099. ⁴ B. F. Gray, Trans. Farad. Soc., 66, № 5, 1118 (1970). ⁵ В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, О. М. Саркисов, Арм. хим. журн., 20, 968 (1967). ⁶ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967. ⁷ Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш, Специальные функции, «Наука», 1968.