

УПРАВЛЕНИЕ РЕЖИМОМ РАЗРЕЖЕННОГО ПЛАМЕНИ ПУТЕМ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ХОЛОДНЫЕ КОММУНИКАЦИИ, НАХОДЯЩИЕСЯ ВДАЛИ ОТ НАГРЕТОГО РЕАКТОРА

Е. Н. Александров, С. Н. Козлов, Н. М. Кузнецов

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119991 Москва, chembio@sky.chph.ras.ru

Изучалось разреженное пламя гремучей смеси, горение которой протекает в изотермическом режиме в диффузионной области гетерогенного обрыва цепей. Задача решена путем сильного пространственного разделения мест развития и гибели цепей. Управляя режимом гибели цепей, авторы получили изотермическое горение смеси в диффузионной области и проверили положение теории Н. Н. Семенова, согласно которому протекание цепного взрыва во времени вблизи предела можно описать линейной моделью. Сравнение результатов расчета с опытами позволило обнаружить взаимодействие газ — поверхность с переменной «константой» скорости и выяснить масштаб изменения этой «константы» в процессе одного воспламенения. Установлено, что причина сильных различий кинетических кривых, полученных ранее в разных режимах обрыва цепей на стенке, связана в основном с гетерогенной реакцией взаимодействия цепей, контролирующей процесс в газе в кинетической области и слабо влияющий на этот процесс в диффузионной области обрыва цепей.

Ключевые слова: разветвление цепей, разреженное пламя, разнесение в пространстве места развития цепей и места их гибели, метод резонансной флуоресцентной спектроскопии.

ВВЕДЕНИЕ

Количественное изучение процесса горения гремучей смеси, начатое Н. Н. Семеновым в 1934 г. [1], в 1958 г. завершилось получением согласующихся результатов теории и опытов, выполненных в глубине полуострова воспламенения [2]. Согласовать теорию и эксперимент вблизи первого предела воспламенения долго не позволяло непонятное влияние стенки реактора на пламя в газе. Н. Н. Семенов и соавторы предложили искать объяснение расхождений в ошибках эксперимента [2, 3] или в разветвлении цепей на стенке реактора [3–5]. В работах [2, 6, 7] были рассмотрены возможные схемы взаимодействия активных центров (АЦ), образующихся в газофазных разветвленно-цепных процессах (РЦП), с АЦ на стенке реактора, образующимися в процессах гетерогенного катализа (ПГК).

Метод резонансной флуоресцентной спектроскопии, примененный для изучения РЦП, позволил обнаружить ошибки, упомянутые в [3], согласовать теорию и эксперимент вблизи первого предела и завершить поиски процесса разветвления цепей на кварце в реакции горе-

ния водорода, начавшиеся в 1971 г. под руководством Н. Н. Семенова с участием одного из авторов настоящей работы [4, 5, 8–13]. В работе [13] теория Н. Н. Семенова впервые была применена нами к количественному описанию сложного процесса ПГК — РЦП. В настоящей работе, являющейся продолжением экспериментов [8–13], представлены последние результаты исследований в области взаимодействия газ — поверхность.

Под областью взаимодействия газ — поверхность мы понимаем такое состояние реагирующей системы, при котором взаимодействие становится существенным для обеих сторон вследствие сближения характерных времен РЦП и ПГК.

Цель работы — количественное изучение взаимодействия РЦП в газе и ПГК при гетерогенном обрыве цепей в диффузионной и кинетической областях.

1. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методология исследования базируется на теории РЦП Н. Н. Семенова [1, 2], которую мы дополнили новыми фактами и явлениями, такими как неравномерная гибель АЦ на стенке реактора [9–11] и взаимодействие цепей на по-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-32943).

верхности [8–15]. Нами получена количественная информация о переменной «константе» скорости реакции гетерогенной гибели АЦ [13] и о переменной «константе» скорости реакции гетерогенного зарождения цепей (настоящая работа). Обе реакции катализируются кварцевой стенкой.

Обсуждаемые в настоящей работе опыты выполнены на статической вакуумной установке с привлечением резонансной флуоресцентной спектроскопии (РФС) разреженных пламен с чувствительностью 10^8 атом/см³, достаточной для регистрации АЦ по обе стороны от первого предела воспламенения [9, 10]. Применялось также специальное приспособление прецизионной манометрии, независимой от состава газа, разработанное для изучения высоко-разреженных пламен [4, 5, 9, 10]. В наших опытах случайная погрешность измерения концентрации атомов водорода методом РФС находилась в пределах $\pm 15\%$ и была связана в основном с самообращением света в источнике резонансного излучения и в реакторе. Поэтому крылья кинетических кривых $[H] = f(t)$ и величина максимума искажены не одинаково. Ошибка при измерении давления не превышала $1 \div 2\%$.

Область РЦП — ПГК ранее была малоисследованной вследствие отсутствия методик слежения за АЦ и скоростью реакции в окрестности первого предела. Опытным путем было установлено, что время развития цепей в газе становится близким к характерному времени ПГК на стенке реактора только вблизи низкого первого предела воспламенения, где обмен частицами между поверхностью и газом становится продуктивным для обеих сторон [12, 13].

Решающая роль чувствительности методов, применяемых при изучении процессов РЦП — ПГК, видна из сравнения результатов работ двух групп исследователей — [8–15] и [16–19]. Методика РФС с порогом чувствительности 10^8 частиц/см³, использованная в работах [8–15], позволила получить результаты и сделать выводы, значительно отличающиеся от результатов и выводов работ [16–18], в которых применялись методики с порогом чувствительности 10^{14} частиц/см³ (описание техники эксперимента см. в [9, 16, 17]). В согласии с возможностями методики [16, 17] главным результатом работ [16–19] стало рассмотрение возможных гетерогенных процессов, главным образом, на качественном уровне. Основным результатом работ [8–15], в которых методи-

ка позволила непосредственно регистрировать АЦ в зоне разреженного пламени, стало количественное изучение влияния поверхности на процесс горения в газе и измерение параметров новых реакций, уточняющих теорию Н. Н. Семенова. Область высоко-разреженного («вакуумного») пламени гремучей смеси, ранее неизвестная, была обнаружена также с помощью новых методик, разработанных и примененных в [4, 5, 8–15].

В работах [9–11] была обоснована необходимость адаптации чувствительных методов к условиям высоко-разреженных пламен и сделан анализ области применимости надежного статического метода классических работ, с помощью которого была создана теория РЦП [1, 2]. Авторы [8–10, 12] выяснили, что согласие результатов опытов [20] и теории РЦП, названное Н. Н. Семеновым прекрасным [2], было получено в области начальных давлений (p_0), вплотную примыкающей к границе применимости метода (p_{0verge}), использованного в классических работах. В [8–10] было показано, что при сравнении кинетических кривых, расчетных и экспериментальных, расхождения появляются ниже этой границы и связаны с торможением реакции ингибитором, образующимся при взаимодействии разреженного пламени со смазкой вентиля, находящихся в холодном объеме реактора. (Холодный объем реактора — это объем трубок для ввода в реактор рабочей смеси, не перекрываемый со стороны реактора во время воспламенения.) Проведенный в [12] расчет времени образования ингибитора на ближнем вентиле и его диффузии из холодного объема в нагретый реактор показал, что все опыты в [20] были выполнены строго в пределах области применимости классической установки с вакуумной смазкой. Оказалось, что расчетную кинетику воспламенения можно сравнивать с опытами только при $p_0 \geq p_{0verge}$. (При $p_0 \geq p_{0verge}$ порция чистой смеси, введенной в реактор, успевала сгореть, оставаясь чистой. При $p_0 \leq p_{0verge}$ ингибитор успевал образоваться на ближних к реактору вентилях, продифундировать в реактор и исказить картину воспламенения.)

В работах [10, 12] выполнен расчет, в котором были использованы параметры статической установки работы [20] и учтено стандартное смещение первого предела во время воспламенения (на 25%), связанное с выгоранием ингибитора. Расчет показал, что кинетиче-

ские кривые, зарегистрированные в [20] вдали от предела в области давлений $p_0 \geq p_{0\text{verge}}$, с точностью $3 \div 8\%$ согласуются с «теоретическими» кривыми, хотя в расчете использовали значение давления на первом пределе воспламенения (p_1), измеренное в «опасной» зоне $p_0 \leq p_{0\text{verge}}$. (Утверждение авторов [16, 17] о решающем расхождении теории и эксперимента в работах [2, 20], возникающем при использовании в расчетах величины p_1 , измеренной в «опасной» зоне, видимо, является предположением, так как не подкреплено результатами расчета или контрольного эксперимента.)

Аномальное снижение первого предела воспламенения, связанное с выгоранием ингибитора, об образовании которого в холодном объеме реактора исследователи долго не подозревали [3, 4, 16–22], в работах [3–5] было объяснено разветвлением цепей на поверхности реактора, т. е. гипотезой, предложенной ранее в [6]. Эта гипотеза, однако, в начале 1980-х годов в очередной раз не подтвердилась, так как аномальные явления исчезли полностью после удаления вакуумной смазки из зоны холодного объема реактора [8, 9]. Вместе с тем именно обнаружение и устранение «эффекта» вакуумной смазки, тщательно изученного и разно трактуемого авторами [9, 21, 22], указало на возможность управления режимом разреженного пламени из зоны холодного объема реактора. Эта возможность использована в настоящей работе, и получены новые результаты, которые ранее не удавалось получить другими способами.

2. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ГРЕМУЧЕЙ СМЕСИ В КИНЕТИЧЕСКОЙ И ДИФфуЗИОННОЙ ОБЛАСТЯХ ОБРЫВА ЦЕПЕЙ. СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТА С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В [9, 15] на первом пределе в кинетической области вместо ожидаемых «теоретических» кинетических кривых, приблизительно симметричных относительно точки максимальной скорости реакции, зарегистрированы крайне асимметричные кривые, в которых затянутые во времени «хвосты» не поддавались количественной интерпретации. Авторы критических по этому пункту работ [16, 17] включили в расчет реакцию взаимодействия цепей на стенке, обнаруженную в [15], и получили результат, из которого следовало, что без включения реакции зарождения цепей в механизм процесса невозможно согласовать теорию и результаты опытов (рис. 1).

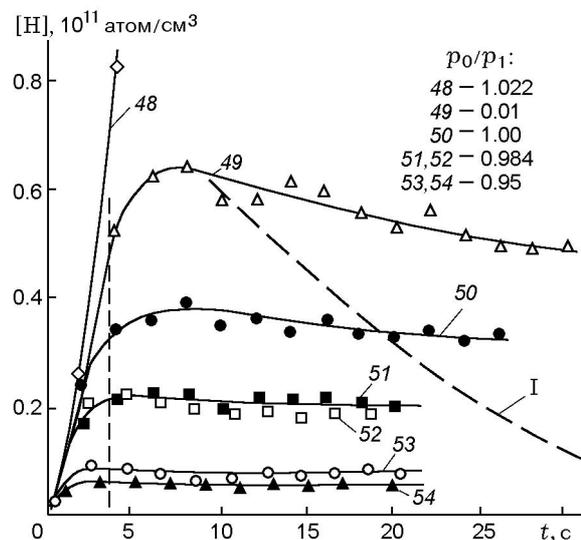


Рис. 1. Зависимости концентрации атомарного водорода от времени при воспламенении гремучей смеси вблизи первого предела в кварцевом реакторе при температуре 500°C :

давление на первом пределе $p_1 = 0.668$ Торр, p_0 — начальное давление смеси; сплошные линии и точки — эксперимент [15], штриховая линия I — расчет [16], показывает расхождение результатов расчета и эксперимента в случае пренебрежения реакцией зарождения цепей; на оси ординат — сигнал флуоресценции атомарного водорода, где 1 имп/с соответствует $[H] = 10^8$ атом/см³

В работе [13] с помощью численного моделирования реакции горения водорода в кинетической области обрыва цепей мы установили, что процесс РЦП — ПГК описывается в целом, но соотношение продуктов (воды), образующихся в газе и на стенке, выяснить не удается. Количественная оценка факторов, тормозящих горение водорода в газе, приведена в § 2.1.

2.1. Ограничения на развитие цепей в газе в кинетической области обрыва цепей, возникающие при конкуренции РЦП и ПГК

Следует подчеркнуть, что на практике влияние поверхности обычно проявляется в отсутствии четкого перехода через предел, предусмотренного теорией [2]. Так, в работе [15] кривую опыта 51 из рис. 1 настоящей работы определили как соответствующую первому пределу воспламенения. Анализ совокупности данных работ [8, 13, 15], сделанный нами позже, показал, что наилучшее согласие расчета и эксперимента достигается, если в качестве «предельной» кривой принять кривую

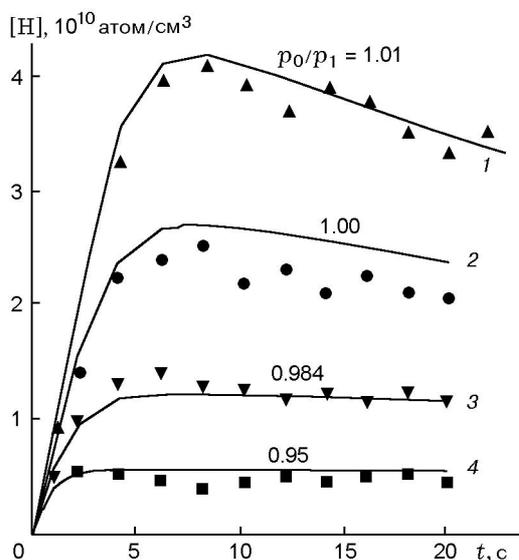


Рис. 2. Зависимости концентрации атомарного водорода от времени при воспламенении гремучей смеси вблизи первого предела в кварцевом реакторе при температуре $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$:

$p_1 = 0.668$ Торр; линии — расчет с учетом реакции зарождения цепей, точки — эксперимент [8, 15]

опыта 50 из рис. 1 (кривая 2 рис. 2). После уточнения параметров скоростей реакций зарождения и взаимодействия цепей найдено отношение количеств воды, образующейся при протекании реакции над и под пределом воспламенения.

Расчет кривой 2 из рис. 2 с равным нулю параметром гетерогенного взаимодействия цепей (b) показал (рис. 3), что величина b и высокая скорость зарождения цепей на стенке ответственны за необычную форму кинетических кривых. Без учета этих параметров расчет не согласуется с опытами даже качественно.

Отношение площади заштрихованного криволинейного треугольника $0CD$ в опыте, представленном на рис. 3 (кривая 1), к площади криволинейной трапеции $CDFE$ равно отношению количеств воды, образовавшейся при горении гремучей смеси за 30 с над и под пределом воспламенения. Выгорание смеси в РЦП над пределом, продолжавшееся 6 с, составило 0.12%. Полное выгорание за 30 с составило около 1%. Согласно классической схеме РЦП [2] выгорание в данном случае должно быть $\approx 2\%$. Таким образом, реакция водорода с кислородом, начавшаяся выше первого предела как газофазная разветвленно-

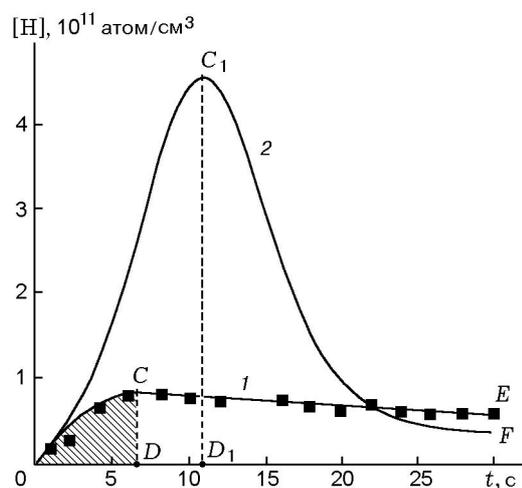


Рис. 3. Варьирование константы гетерогенного отрицательного взаимодействия цепей (b). Зависимости концентрации атомарного водорода от времени при воспламенении гремучей смеси вблизи первого предела в кварцевом реакторе при $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$:

$p_1 = 0.668$ Торр: 1 — $p_0/p_1 = 1.01$, $b = 5 \times 10^{-12}$ см³/(с·атом), 2 — $p_0/p_1 = 1.01$, $b = 0$; линии — расчет [13], точки — эксперимент [8, 15]

цепная, уже на начальной стадии была заторможена и перешла в режим каталитического догорания на стенке. При протекании «классического» разветвленно-цепного процесса отношение площадей, находящихся под кривой 2 левее и правее максимума величины $[H]$ (линия C_1D_1), не должно сильно отличаться от единицы для любого режима обрыва цепей (см. отношение площадей под крыльями кривой 2 на рис. 3).

Из рис. 2, 3 видно, как сильно трансформируются классические кинетические кривые РЦП в кинетической области обрыва цепей в результате ограничений, налагаемых конкуренцией реакции развития цепей в газе и каталитического процесса взаимодействия цепей на стенке. В итоге уже на начальной стадии воспламенения гремучей смеси реакция газофазного разветвления цепей, скорость которой пропорциональна концентрации АЦ, уступает реакции квадратичного обрыва цепей на стенке реактора при концентрации атомов водорода ($\approx 10^{11}$ см⁻³), всего в 2–3 раза превышающей их концентрацию на первом пределе воспламенения. Появление в опытах и расчете преждевременного максимума $[H]_{\max} = (2 \div 3)[H]_1^0$ означает прекращение развития цепей в газе и выход реакции на более высокий первый пре-

дел (здесь $[H]_1^0$ — квазистационарная концентрация атомов на первоначальном первом пределе). Быстрый выход на повышенный первый предел за время, характерное для реакции в газе, и последующая медленная релаксация к начальному пределу со временем, характерным для ПГК, отражены в расчете и опытах асимметричными кривыми, форма которых ранее была предметом дискуссии [8, 15–17].

Авторы работ [3–6, 19, 22] предполагали, что взаимодействие РЦП и ПГК существует и что в результате этого взаимодействия газофазная часть брутто-процесса должна сильно ускориться. В работах [8–15] подтверждена только первая часть предположения, так как искомая связь РЦП и ПГК была обнаружена в виде не предусмотренного в [3–6, 19, 22] взаимодействия цепей на стенке, которое не ускоряло, а тормозило реакцию в газе. Причиной гетерогенного торможения горения водорода, возможно, являются процессы с участием радикалов HO_2 , рассмотренные в [3, 19], которые могут приводить к образованию в реакторе и в холодном объеме перекиси водорода, которая была зарегистрирована в работах [23, 24] методами оптической и масс-спектроскопии (результат [23, 24] в [3, 19] не был учтен).

Вклад каталитических реакций в брутто-процесс, протекающий в газе и на поверхности реактора, удобно изучать при горении водорода в режиме диффузионного гетерогенного обрыва цепей, при котором скорость АЦ к месту их гибели определяется только коэффициентом диффузии D .

2.2. Численное моделирование горения гремучей смеси в диффузионной области гетерогенного обрыва цепей

В диффузионной области обрыва цепей изотермическое воспламенение гремучей смеси вблизи предела ранее не удавалось реализовать [2, 21, 25]. В [10] была получена зависимость конечной глубины превращения (η_{fin}) от отношения давления на первом пределе воспламенения (p_1) к начальному давлению (p_0):

$$\eta_{fin} = 1 - (p_1/p_0)^2, \quad (1)$$

которая неплохо согласуется с экспериментом. В настоящей работе впервые расчет кинетики воспламенения сравнивается с экспериментом, выполненным без саморазогрева гремучей смеси в диффузионной области обрыва цепей. Для

реализации низкого предела место развития и место гибели цепей были искусственно разделены в пространстве. Воспламенение происходило в горячем реакторе диаметром 5 см, на стенках которого погибала лишь малая часть АЦ, а местом их основной гибели сделали участок трубки для ввода гремучей смеси в реактор, который охлаждали жидким азотом на расстоянии 50 см от центра реактора. Благодаря увеличению в 100 раз времени диффузии АЦ к месту их гибели на холодном пятне, удалось получить очень низкое давление на первом пределе ($0.075 \div 0.08$ Торр), при котором воспламенение в диффузионной области обрыва цепей было изотермическим. Вымораживание воды, образующейся в реакции, на отдаленном охлажденном пятне позволило пренебречь изменением состава газа и считать коэффициент диффузии постоянным. Вследствие очень низких давлений газовых смесей поправка, связанная с подталкиванием атомов водорода к месту гибели потоком паров воды (стефановским потоком), оказалась пренебрежимо малой. Количественная оценка, сделанная в [10], показала, что в случае воспламенения гремучей смеси при начальном давлении, превышающем на 25 % давление на первом пределе, поправка не больше 2 %, при превышении 1.3 % она составила всего 0.03 %. (Критическое утверждение о решающих искажениях стефановским потоком кинетики в работах [8, 15] было сделано авторами [16, 17] без подтверждения расчетом и могло бы быть верным только при существенно более высоких давлениях.)

Система уравнений химической кинетики, описывающая горение гремучей смеси в диффузионной области обрыва цепей, представлена в [2]:

$$\frac{d[H]}{dt} = 2K_0[H_2][O_2] + 2K_p[O_2][H] - a_{d1}[H]\frac{p_1}{p}, \quad (2)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -K_p[O_2][H] - K_0[H_2][O_2], \quad (3)$$

где K_0 — константа скорости зарождения цепей (радикалов) на кварцевой поверхности, K_p — константа скорости реакции разветвления цепей ($H + O_2 = OH + O$), p_1 и p — давление на первом пределе воспламенения и текущее давление, a_{d1} — константа скорости ге-

терогенной гибели на первом пределе. Текущие значения $[H_2]$ и $[O_2]$ с точностью до малых концентраций радикалов удовлетворяют равенству $[H_2] = 2[O_2]$. Перейдя к концентрациям, нормированным на начальную концентрацию молекулярного кислорода $[O_2]_0$, получаем из (2), (3) систему уравнений:

$$\frac{dx_2}{dt} = 2K_p^* x_1 x_2 + 4K_0^* x_1^2 - \frac{a_{d1} x_2 x_{11}}{x_1}, \quad (4)$$

$$\frac{dx_1}{dt} = -K_p^* x_1 x_2 - 2K_0^* x_1^2, \quad (5)$$

где $x_1 = [O_2]/[O_2]_0$, $x_{11} = [O_2]_1/[O_2]_0$, $x_2 = [H]/[O_2]_0$, $K_p^* = K_p[O_2]_0$, $K_0^* = K_0[O_2]_0$, $[O_2]_1$ — начальная концентрация молекулярного кислорода на первом пределе воспламенения. Начальные условия: $x_1 = 1$, $x_2 = 0$. Концентрация $[O_2]_0$ в гремучей смеси при заданных значениях температуры и начального давления определена уравнением состояния идеального газа: $p = 3[O_2]_0 kT$, где k — постоянная Больцмана.

Система уравнений (4), (5) содержит три константы скоростей реакций — K_p , K_0 , a_{d1} . Для расчета K_p мы применяли формулу, рекомендованную в справочнике [26]:

$$K_p = 10^{14.19} \exp\left(-\frac{8420}{T}\right) [\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}], \quad (6)$$

где T — температура по шкале Кельвина. Константы K_p и a_{d1} связаны известным соотношением на нижнем пределе воспламенения [2]:

$$a_{d1} = 2K_p^* = 2K_p p_1 / 3kT. \quad (7)$$

Для вычисления констант a_{d1} и K_0 мы использовали результаты экспериментов, проведенных при $T = 500$ °С и $p_1 = 0.075$ и 0.08 Торр. Единственным варьируемым параметром была константа скорости зарождения цепей K_0 , которую находили по совпадению времени достижения максимума скорости реакции после ввода смеси в реактор с расчетным значением. В соответствии с формулами (6), (7) система уравнений (3), (4) решалась со следующими значениями констант: $K_p = 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; $a_{d1} = 3.166$. Согласие расчета и эксперимента (рис. 3, 4) получено для кривой 1 при $K_0 = 1.5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{молекула}^{-1}$, для кривых 2 и 3 — при $K_0 = 1 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{молекула}^{-1}$

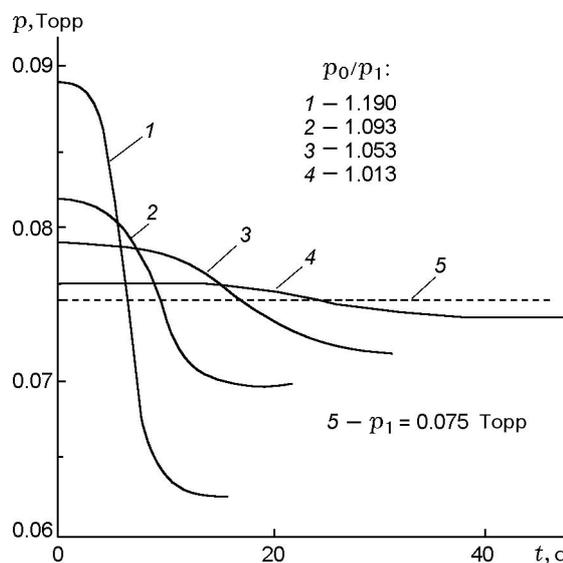


Рис. 4. Изменение давления во времени в реакторе, полученное в эксперименте, при воспламенении гремучей смеси в диффузионной области обрыва цепей при $T = 500$ °С, $p_1 = 0.075$ Торр

и для кривой 4 — при $K_0 = 2.8 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \times \text{молекула}^{-1}$. (Давление на пределе определяли как среднюю величину, полученную в двух последовательных опытах при начальных давлениях, отличающихся на $1 \div 2$ %, в которых происходила смена кинетических кривых — приблизительно симметричных на асимметричные относительно точки максимальной скорости реакции.)

Увеличение K_0 в пять раз при возрастании параметра p_1/p_0 от 1.014 до 1.19, обнаруженное нами вблизи первого предела, свидетельствует о том, что при сближении характерных времен РЦП и ПГК обмен активными частицами между газом и стенкой, имеющий, видимо, характер зарождения цепей, становится существенным для обоих процессов. Иными словами, «константа» скорости зарождения цепей на стенке оказалась величиной переменной и, вероятно, зависящей от заселенности поверхности атомами и радикалами, пришедшими из объема. В кинетической области этот эффект трудно было обнаружить на фоне мощного процесса отрицательного взаимодействия цепей на стенке, скорость которого пропорциональна $[H]^2$. Скорость разветвления цепей в газе при этом пропорциональна концентрации $[H]$. В диффузионной области квадратичный обрыв цепей на стенке не влияет на разветвление цепей в газе [2], так как скорость

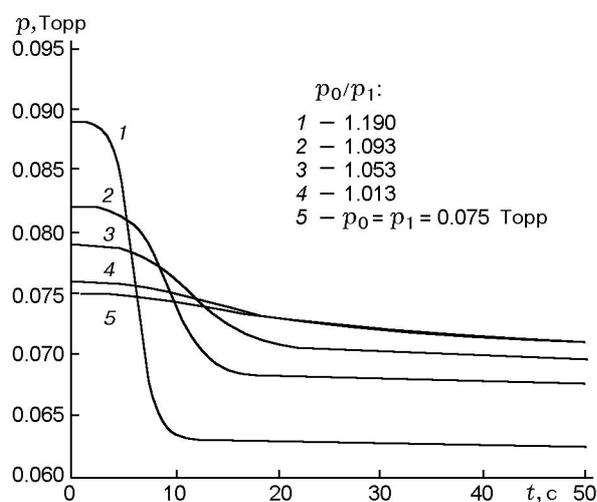


Рис. 5. Зависимость давления от времени при воспламенении гремучей смеси в диффузионной области обрыва цепей в кварцевом реакторе, рассчитанная при $T = 500^\circ\text{C}$, $p_1 = 0.075$ Торр:

кривая 5 не параллельна оси абсцисс, в отличие от линии 5 на рис. 4

их гибели линейна по $[\text{H}]$ и зависит только от коэффициента диффузии атомов H , который при быстром вымораживании воды, образующейся в реакции, не менялся. Достаточно хорошее согласие экспериментальных (рис. 4, кривые 1–4) и расчетных (рис. 5, кривые 1–4) зависимостей $p(t)$ по форме и масштабу времени говорит в пользу того, что схема основных реакций и найденные параметры реакции близки к истинным.

Варьирование константы K_0 для достижения одинаковых времен максимальной скорости реакции на расчетных и экспериментальных кривых не приводило к их полному совпадению. Отклонения расчета от эксперимента имели закономерный характер. На начальных участках кинетических кривых, полученных в эксперименте, наблюдалось превышение в среднем на 40% скорости реакции над расчетным значением. На заключительной стадии воспламенения расчетная скорость реакции, наоборот, превышала скорость, наблюдаемую в эксперименте. Это видно из рис. 6, на котором для примера показаны кривая 2 из экспериментальной серии, результаты которой приведены на рис. 4, и кривая 2 из расчетной серии, представленной на рис. 5, совмещенные в точке максимальной скорости реакции (для удобства на кривой, зарегистрированной в эксперименте, проставлены точки). Воспроизводимость наблюдаемых различий видна из

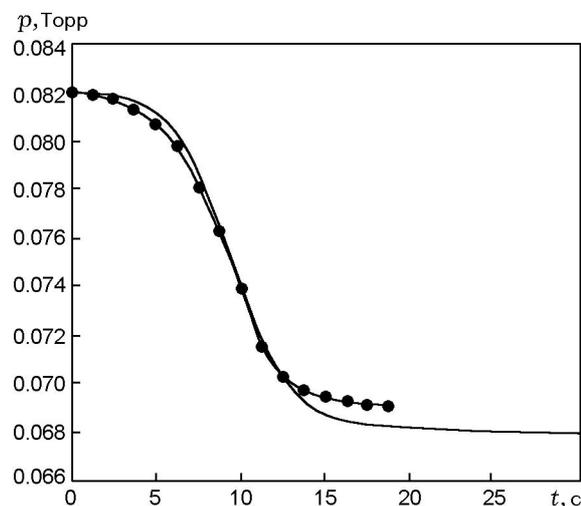


Рис. 6. Сравнение экспериментальной (точки) и расчетной (линия) зависимостей давления от времени при воспламенении гремучей смеси в диффузионной области обрыва цепей в кварцевом реакторе при $T = 500^\circ\text{C}$, $p_1 = 0.075$ Торр и $p_0/p_1 = 1.093$

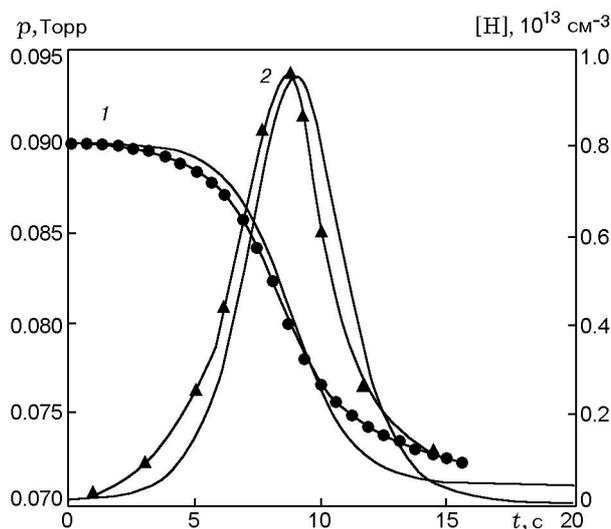


Рис. 7. Зависимости давления газа (1) и концентрации атомарного водорода (2) от времени при воспламенении гремучей смеси в кварцевом реакторе, полученные в эксперименте при $p_1 = 0.08$ Торр, $p_0 = 0.09$ Торр, $T = 500^\circ\text{C}$ (линии с точками) и в расчете (линии без точек)

рис. 7. На нем представлены зависимости давления газа и концентрации атомарного водорода от времени, зарегистрированные в том же реакторе в другой серии опытов, отличавшейся от предыдущей серии подключением системы регистрации в реакторе атомарного водорода и небольшим изменением режима охлаждения пятна поверхности, на котором погибала основная доля АЦ; здесь приведены расчетные зависимости. Из рисунков видно, что максимальная скорость реакции, максимальная концентрация атомов водорода и конечная глубина превращения в расчете и эксперименте достаточно близки. С другой стороны, совмещение кривых $p = f(t)$ и $[H] = F(t)$ в момент максимальной скорости реакции показало, что различия между расчетом и опытами воспроизводятся на кривых давления (см. рис. 6 и 7). Одинаковые по знаку отклонения расчета от эксперимента видны на рис. 7 также из зависимости $[H] = F(t)$, но, как отмечено выше, достоверность различий расчета и эксперимента, наблюдаемых по этой зависимости, ниже, чем по кривым $p = f(t)$.

На рис. 8 для сравнения с кривыми 1 и 2 из рис. 2, полученными в кинетической области вблизи предела, показаны кривые $[H] = F(t)$, рассчитанные для диффузионной области обрыва цепей. Кривая 1 рассчитана при давлении p_0 из опыта 4 (см. рис. 4), кривая 2 — при $p_1 = 0.075$ Торр (штриховая линия 5 на рис. 4). Из рис. 2 и 8 видно, что в отличие от асиммет-

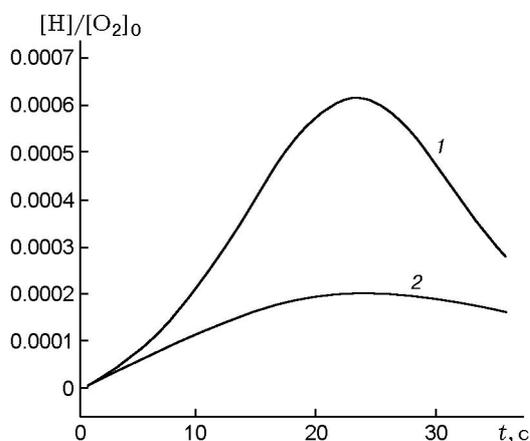


Рис. 8. Зависимости $[H] = F(t)$, рассчитанные для диффузионной области обрыва цепей:

1 — при значении p_0 из опыта 4 (см. рис. 4),
2 — при $p_1 = 0.075$ Торр, см. линию 5 на рис. 4

ричной кривой 1 (см. рис. 2), полученной вблизи предела в кинетической области, кривая 1 на рис. 8, полученная при таком же удалении от первого предела в диффузионной области, достаточно симметрична и мало отличается от кривой 2 на рис. 2 и кривой 2 на рис. 7. Кривые 1 и 2 на рис. 8 и кривые $p = f(t)$ на рис. 4, полученные в диффузионной области, достаточно симметричны относительно точки максимальной скорости реакции. Это означает, что в диффузионной области обрыва цепей в полуострове воспламенения вплоть до первого предела гетерогенное отрицательное взаимодействие цепей не влияет на кинетику воспламенения гремучей смеси. Взаимодействие газ — поверхность, видное из рис. 6 и 7 на начальной стадии воспламенения гремучей смеси, означает, что обнаружено ускоряющее действие ПГК на горение в газе, которое в первом приближении выглядит как зарождение или продолжение цепей на стенке реактора.

Значение K_0 , найденное для каждого опыта, следует считать средним значением переменной удельной скорости реакции зарождения (или продолжения) цепей, которая на начальной стадии воспламенения в среднем в два раза выше, чем на заключительной.

3. ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ПЕРСПЕКТИВА ИССЛЕДОВАНИЙ

Решающая роль экспериментального оснащения исследователей особенно проявилась в выводах двух групп исследователей, вышедших из последней лаборатории Н. Н. Семенова. В работе [19], обобщающей длительный цикл исследований [3, 4, 16–19], изложена нестандартная критическая методология поиска и применения в качестве основных аргументов наиболее ярких расхождений теории Н. Н. Семенова с экспериментом. В указанном цикле работ на основе изучения разногласий, рассмотренных в десятках статей (см. библиографию в [16–19, 22]), был сделан «фундаментальный» вывод о том, что с помощью линейного приближения теории Н. Н. Семенова [1] «можно описать только предел воспламенения, но не протекание реакции во времени» [19, с. 183]. Это утверждение, повторяющееся в других работах этих исследователей, сформировалось, видимо, как естественное следствие недостаточной точности методики работ [15–19], примененной для решения задач, поставленных Н. Н. Семеновым в [2, 3, 5, 6]. Выводы работы [19] противоречат

результатам и выводам, полученным авторами исследований [8–15] и настоящей работы с помощью прямой регистрации АЦ в разреженном пламени на первом пределе воспламенения.

В работах [8–15] применена стандартная методология устранения расхождений путем улучшения теории и эксперимента. Главным аргументом в разработке исследований [8–15] является количественное согласие уточненной теории Н. Н. Семенова и опытов, выполненных в области разреженного и сверхразреженного пламени гремучей смеси, которая была обнаружена нами и оказалась переходной между областями РЦП и ПГК.

В исследованиях [12, 13] и в настоящей работе, в частности, установлено, что методика РФС достаточна для получения в кинетической области обрыва цепей результатов, количественно согласующихся с теорией Н. Н. Семенова, дополненной реакцией гетерогенного взаимодействия цепей.

Для проведения информативного эксперимента в диффузионной области обрыва цепей был использован способ дистанционного управления режимом разреженного пламени в нагретом реакторе с помощью охлаждения жидким азотом малого участка поверхности холодного объема реактора, находящегося на трубке для подвода рабочей смеси в зону горения [8, 9]. Сильное разделение в пространстве места развития цепей в нагретом реакторе и места их гибели на удаленном от реактора участке поверхности позволило впервые получить в диффузионной области обрыва цепей изотермичное воспламенение гремучей смеси. В итоге в [12, 13] и настоящей работе показано, что вывод [19] о «недостаточности» теории РЦП противоречит выводам работ [2, 8–15], так как именно линейное приближение теории РЦП, примененное в диффузионной области обрыва цепей, позволило получить согласие теории и опытов и описать протекание реакции во времени как на пределе, так и в полуострове воспламенения.

Универсальный характер теории Н. Н. Семенова проявился в успешном ее применении для количественного описания кинетики реакции в малоизученной области РЦП — ПГК, где из четырех параметров, использованных для расчета процесса горения смеси в кинетической области, три оказались связанными с процессами гетерогенного катализа (зарождение, взаимодействие и гибель цепей) [12, 13]. В последнем случае в газовой фазе происходило только

разветвление цепей, подавляемое реакцией взаимодействия цепей на стенке.

Неизменность константы скорости разветвления цепей, обнаруженная при переходе в область «вакуумного» пламени, где доля столкновений с поверхностью по сравнению с классическими опытами возросла на два порядка [8, 9], убеждает в том, что вклад гетерогенного разветвления в данном случае близок к нулю.

В результате исследований [8–15] и настоящей работы выяснилось, что в кинетической области обрыва цепей разреженное пламя гремучей смеси в кварцевом реакторе вблизи предела невозможно количественно согласовать с расчетом, не включив реакцию гетерогенного взаимодействия цепей в механизм цепного взрыва. В диффузионной области обрыва цепей, наоборот, для согласования расчета с экспериментом в полуострове воспламенения вплоть до узкой области вблизи первого предела можно не учитывать кинетику реакций на поверхности. Эта фундаментальная особенность кинетики, регулируемой диффузионными потоками АЦ к месту их гибели на стенке, была предсказана Н. Н. Семеновым в [1, 2] и проверена в первом приближении в экспериментах [8, 9]. Детальное численное моделирование, выполненное в настоящей работе, полностью подтвердило этот вывод теории, остававшийся до сих пор чисто умозрительным потому, что ранее изотермичское горение водорода в диффузионной области не наблюдалось. В полуострове воспламенения процесс в диффузионной области в соответствии с [1, 2] вполне описывается двумя газофазными параметрами (удельной скоростью разветвления и удельной скоростью диффузии к месту гибели цепей) с малой поправкой на отрицательное взаимодействие цепей в газе [3].

Отклонения в эксперименте от линейной модели при горении водорода в диффузионной области, обусловленные наличием поверхности, малы и, видимо, связаны с активацией катализа гетерогенных процессов зарождения или продолжения цепей, приводящей к увеличению скорости реакции в газе только на начальной стадии воспламенения.

Таким образом, гипотеза о существовании области значимого взаимодействия РЦП в газе и гетерогенных каталитических процессов на стенке реактора, опубликованная полвека назад в работе [7], подтвердилась в кинетической

области обрыва цепей, в которой поверхность сильно тормозит газофазную часть процесса. В диффузионной области обрыва цепей АЦ, выходящие с поверхности, вызывают лишь небольшие отклонения от линейной модели, ускоряя РЦП в газе только в начальной фазе воспламенения (над пределом) и тормозя процесс в заключительной фазе (под пределом). Таким образом, гипотеза о положительном воздействии ПГК на РЦП, предложенная в [3–7], также подтвердилась, но только на начальной стадии воспламенения, а влияние этого процесса оказалось на два порядка меньше ожидаемого авторами [1–6, 22] и поддерживаемого до сих пор авторами работ [16–19, 22].

Дальнейшие исследования в области РЦП — ПГК перспективны в следующих направлениях. Процесс активации поверхности катализаторов путем бомбардировки их поверхности атомами и радикалами, приходящими из зоны разреженного пламени, изучен мало и вполне пригоден для исследования методом РФС. Сложным, но перспективным представляется исследование каталитических возможностей свежей поверхности кварца, конденсирующегося на стенке реактора при горении силана. Повышенное свечение стенки реактора, в котором горел силан, обнаруженное авторами [18], может означать протекание гетерогенной каталитической реакции с образованием АЦ на поверхности и выходом их в газ в процессах зарождения [2, 6], продолжения [3, 20] или разветвления [3, 7] цепей. Такое исследование вполне выполнимо методом РФС. (Возможным, однако, является менее интересное гетерогенное образование АЦ, сопровождающееся сильной люминесценцией поверхности, но без выхода АЦ в объем, которое имело место, например, в условиях опытов работы [27].) Кварц является слабым катализатором, и можно надеяться, что, например, реакция хлорирования этана на поверхности более сильного катализатора $ZnCl_2$, предложенная авторами [7], действительно является разветвленно-цепной. Этот процесс также подлежит изучению в эксперименте методом РФС.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что теория Н. Н. Семенова количественно описывает кинетику воспламенения гремучей смеси вблизи первого предела в диффузионной области обрыва цепей, в которой

влияние поверхности на развитие цепей минимально и ограничено относительно слабым выходом АЦ в газ в реакции гетерогенного зарождения или продолжения цепей, протекающей с переменной «константой» скорости.

2. Показано, что теория Н. Н. Семенова количественно описывает кинетику воспламенения гремучей смеси вблизи первого предела воспламенения в кинетической области обрыва цепей, в которой влияние поверхности на развитие цепей максимально и выражается:

- в подавлении процесса разветвления цепей в газе с помощью каталитического процесса взаимодействия цепей на поверхности,
- в выводе реагирующей системы на более высокий первый предел,
- в медленной, контролируемой поверхностью релаксации системы к начальному первому пределу воспламенения.

3. С помощью численного моделирования и сравнения его результатов с экспериментом обнаружено изменение «константы» скорости зарождения цепей на кварцевой поверхности при изменении режима разреженного пламени в газе в 5 раз в серии опытов и в $1.5 \div 2$ раза — в процессе одного воспламенения.

4. Выяснена причина появления существенно разных кинетических кривых при воспламенении гремучей смеси в кварцевом реакторе вблизи первого предела в кинетической и диффузионной областях гетерогенной гибели цепей, бывшая предметом длительной дискуссии [15–17, 19]. Сильное различие режимов горения и формы кинетических кривых является следствием того факта, что воспламенение в диффузионной области протекает как классическое газофазное при минимальном влиянии гетерогенных каталитических процессов, а газофазный процесс воспламенения в кинетической области обрыва цепей решающим образом подавляется реакцией гетерогенного взаимодействия цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934.
2. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
3. Азатян В. В, Семенов Н. Н. О роли отрицательного взаимодействия цепей и гетерогенных реакций активных центров цепей при горении водорода // Горение и взрыв. М.; Л.: Наука, 1971–1972. С. 625.

4. **Азатян В. В., Александров Е. Н.** Изучение многократного воспламенения окиси углерода в кислороде в статических условиях // Там же. С. 645.
5. **Александров Е. Н., Азатян В. В., Семенов Н. Н.** К механизму пульсирующего горения окиси углерода в статических условиях // Гетерогенная кинетика: Материалы Всесоюз. конф. по кинетике гетерогенных реакций. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1975. С. 5–10.
6. **Aluya H. N., Haber F.** Ignition of hydrogen-oxygen mixture by quartz rod // J. Phys. Chem. 1930. V. B-10. P. 193.
7. **Семенов Н. Н., Воеводский В. В.** Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Госхимиздат, 1955. С. 233.
8. **Александров Е. Н., Арутюнов В. С., Дубровина И. В., Козлов С. Н.** Гетерогенное отрицательное взаимодействие цепей в реакции окисления водорода // Хим. физика. 1984. Т. 3, № 5. С. 765.
9. **Александров Е. Н.** Кинетическая резонансно-флуоресцентная спектроскопия разреженных пламен: Дис. ... д-ра хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1986.
10. **Александров Е. Н.** Количественное описание разреженных пламен (H_2 или P_4 с O_2) // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 6.
11. **Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н.** Смещение первого предела воспламенения гремучей смеси при взаимодействии с реагирующей поверхностью бора // Хим. физика. 2002. Т. 21, № 6. С. 14.
12. **Александров Е. Н.** Гетерогенное развитие цепей в разреженных пламенах // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, № 2. С. 10–18.
13. **Александров Е. Н., Козлов С. Н., Кузнецов Н. М.** Количественное описание гремучей смеси с учетом гетерогенного взаимодействия цепей // Докл. АН. 2005. Т. 402, № 4. С. 1–4.
14. **Кузнецов Н. М., Козлов С. Н.** Аналитическое описание гетерогенных реакций в микропористой среде // Хим. физика. 2001. Т. 20, № 3. С. 64.
15. **Aleksandrov E. N., Arutyunov V. S., Dubrovina I. V., Kozlov S. N.** Kinetics of hydrogen oxidation near the lower explosion limit // Intern. J. Chem. Kinet. 1984. V. 16. P. 817.
16. **Азатян В. В., Калканов В. А., Шарвард А. А. и др.** Гетерогенное самоускорение и самоторможение цепного горения // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 1290.
17. **Азатян В. В., Арутюнян Г. А., Дзюценидзе З. Г. и др.** О кинетике цепного горения в условиях гетерогенного обрыва цепей // Журн. физ. химии. 1987. Т. LXI, N 12. С. 3151.
18. **Азатян В. В., Айвазян Р. Г.** Гетерогенное цепное воспламенение силана и участие поверхности в разветвлении цепей // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1086.
19. **Азатян В. В.** Роль гидропероксидных радикалов в процессах цепного горения // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. С. 180.
20. **Кармилова Л. В., Налбандян А. Б., Семенов Н. Н.** Исследование кинетики горения водорода с кислородом над нижним пределом воспламенения // Журн. физ. химии. 1958. Т. XXXII. С. 1193.
21. **Александров Е. Н.** Некоторые особенности горения водорода и окиси углерода вблизи первого предела воспламенения: Дис. ... канд. хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1975.
22. **Азатян В. В.** Новые закономерности разветвленно-цепных процессов и некоторые новые аспекты теории: Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1978.
23. **Кондратьев В. Н.** Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944.
24. **Foner S. N., Hudson R. L.** Detection of HO_2 -radical by mass-spectrometry // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1608.
25. **Веденев В. И., Гершензон Ю. М., Поройкова А. И. и др.** Кинетика горения водорода над первым пределом воспламенения в диффузионной области обрыва цепей // Кинетика и катализ. 1971. Т. 22, вып. 1. С. 86.
26. **Кондратьев В. Н.** Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
27. **Радциг В. А.** Парамагнитные центры на поверхности раскола кварца // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, вып. 2. С. 456.

Поступила в редакцию 21/ХІІ 2005 г.