

5. A. A. Vasiliev, T. P. Gavrilenko, M. E. Topchian. *Astronautica Acta*, 1972, 17, 499.
6. Эйзен, Гросс, Ривлин. *Вопросы ракетной техники*, 1961, 1.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
8. R. I. Soloukhin. XII-th Sumposium (International) on Combustion. Poitiers, France, 1968, 799.

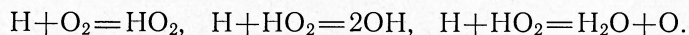
УДК 541.126

## АНОМАЛЬНО ГЛУБОКИЕ ВЫГОРАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА

*В. В. Азатян, Е. И. Динабург, М. А. Наморадзе*

(Москва)

В работах [1, 2] указывалось на возможность увеличения фактора разветвления цепей по ходу разветвленно-цепного процесса в результате уменьшения эффективной скорости гетерогенной гибели активных центров. Это может быть вызвано как уменьшением коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов и радикалов, так и гетерогенными процессами, протекающими с выбросом активного центра в объем. В случае горения смесей  $H_2$  с  $O_2$  или  $CO$  с  $O_2$  в присутствии водородсодержащих соединений такими гетерогенными процессами могут быть, например, [1, 2]:

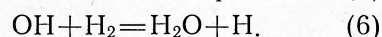


Уменьшение эффективной скорости гетерогенного обрыва цепей должно приводить к ускорению цепного процесса и к увеличению глубины превращения (по сравнению со случаем, когда скорость обрыва цепей не меняется).

«Аномально глубокие» выгорания, действительно, были обнаружены в процессе горения стехиометрической смеси  $H_2$  с  $O_2$  вблизи первого предела воспламенения [3, 4], в частности, при давлениях  $0,1 \div 0,2$  мм рт. ст.

В настоящей работе приводятся результаты изучения глубины выгорания смеси  $2CO + O_2$  в присутствии малых количеств  $H_2$ . Как известно [5, 6], при горении этих смесей, в отличие от горения  $H_2$  с  $O_2$ , гетерогенный обрыв цепей осуществляется не только в результате рекомбинации атомов  $H$ , но в значительной мере также рекомбинации атомов  $O$ . Экспериментальные данные сопоставляются с результатами расчета, при котором считается как обычно, что константы скорости гетерогенного обрыва цепей не меняются по ходу изотермического процесса.

При температурах, достаточно превышающих температуру мыса полуострова воспламенения, вблизи первого предела механизм процесса можно представить следующими основными стадиями [5, 6]:



Как указывалось ранее [1, 2], в надкритической области реакции даже при низких давлениях в случае не очень малых выгораний необ-

<sup>1</sup> В данном случае механизм зарождения не существует (см. ниже).

ходимо учитывать также реакцию



Что же касается реакций, обратных стадиям (1) и (3), то их скорость при температурах, не превышающих, скажем, 1200° К, становится заметной лишь на тех стадиях процесса, когда исходные вещества в основном израсходованы. Но и здесь роль реакций (-1) и (-3) невелика, так как они не приводят к изменению числа активных центров (заметим, что поскольку атомарный кислород — бирадикал, то в реакциях (3) и (-3) число свободных валентностей не меняется).

Опыты проводились на статической вакуумной установке [5, 6]. Реакция проводилась в цилиндрическом кварцевом сосуде с диаметром 3 см. Заранее приготовленная реагирующая смесь набиралась в перепускной объем и быстрым поворотом крана впускалась в нагретый до нужной температуры реакционный сосуд. Воспламенение регистрировалось по падению давления смеси при помощи мембранного манометра, чувствительность которого составляла  $3 \cdot 10^{-3}$  тор на 1 мм шкалы. Определялась относительная величина конечного выгорания  $\text{O}_2$ :

$$\eta_{\infty} = \frac{(\text{O}_2)_0 - (\text{O}_2)_{\infty}}{(\text{O}_2)_0}, \quad (\text{I})$$

где индексы 0 и  $\infty$  указывают на концентрации в начальный момент и после прекращения воспламенения, когда давление перестало падать. Из стехиометрического уравнения горения CO видно, что уменьшение числа молей смеси к концу реакции равно числу молей прореагировавшего  $\text{O}_2$

$$(M)_0 - (M)_{\infty} = (\text{O}_2)_0 - (\text{O}_2)_{\infty}. \quad (\text{II})$$

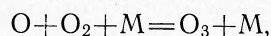
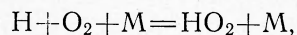
Подставив (II) в (I), получим

$$\eta_{\infty} = \frac{(M)_0 - (M)_{\infty}}{(\text{O}_2)_0}.$$

Учитывая, что в стехиометрической смеси  $(M)_0 = 3(\text{O}_2)_0$  и заменив концентрацию давлением, получим

$$\eta_{\infty} = 3 \frac{P_0 - P_{\infty}}{P_0}. \quad (\text{III})$$

С точки зрения рассмотрения возможности указанных выше гетерогенных реакций наибольший интерес представляет изучение горения при возможно низких давлениях. Это позволяет уменьшить роль саморозгрева смеси. В частности, при низких давлениях с хорошей точностью можно пренебречь теплоприходом, сопровождающим реакции тройного столкновения и в первую очередь стадии



а также последующие реакции  $\text{HO}_2$  и  $\text{O}_3$ .

С целью понижения предела воспламенения ( $P_1$ ) поверхность сосуда обрабатывалась плавиковой кислотой. Это обеспечивало низкие значения предела как смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2$  с различными добавками  $\text{H}_2$  (0,27 и 0,33 тор при 450° С в смесях, содержащих 1 и 3,3%  $\text{H}_2$  соответственно), так и смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  (0,2 тор). При таких низких давлениях можно с хорошей точностью пренебречь саморозгревом смеси в ходе воспламенения [2, 4].

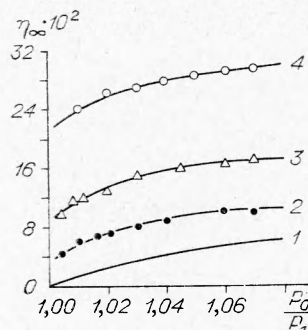


Рис. 1. Зависимость  $\eta_{\infty}$  от  $P_0/P_1$ .

1 — результат решения систем уравнений для смеси CO и  $\text{O}_2$  содержащей 2%  $\text{H}_2$ ; 2, 3, 4 — результаты эксперимента со смесями, содержащими 1, 2 и 3,3%  $\text{H}_2$  соответственно.

При  $P_0 > P_1$  наблюдалось быстрое падение давления после периода индукции, а при  $P_0 < P_1$  давление практически не менялось.

На рис. 1 приведены величины  $\eta_\infty$ , вычисленные из экспериментальных данных по выражению (III) при 723° К для различных  $P_0/P_1$ .

С целью сопоставления величин  $\eta_\infty$  с теми, которые соответствуют течению процесса с постоянными коэффициентами гетерогенной рекомбинации, при помощи ЭВМ решалась система кинетических уравнений, соответствующих приведенному выше механизму реакции (стадии (0) — (6)). При этом использовались в качестве наиболее достоверных следующие величины констант скорости элементарных реакций (в см<sup>3</sup>/молекула·с) [1, 7].

$$K_1 = 0,65 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{810}{RT}\right),$$

$$K_2 = 2,56 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{16600}{RT}\right),$$

$$K_3 = 0,6 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{10400}{RT}\right),$$

$$K_{-2} = 0,9 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{1000}{RT}\right),$$

$$K_6 = 0,37 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{5240}{RT}\right),$$

$$K_0 = 10^{-19} \text{ (при 723° К)}.$$

Эти величины практически не отличаются от соответствующих величин, предлагаемых в работе [8].

$K_4$  и  $K_5$  определялись из значений пределов воспламенения рассматриваемых смесей  $H_2$  с  $O_2$  и  $CO$  с  $O_2$  в присутствии  $H_2$  в тех же сериях опытов, в которых изучалось выгорание. Как известно [5], первый предел воспламенения смеси  $2CO + O_2$ , в присутствии добавок  $H_2$  определяется выражением

$$(O_2)_1^{CO} = \frac{K_4}{2K_2} \left[ 1 + \frac{K_5}{K_3 (H_2)_1^{CO}} \right], \quad (IV)$$

где  $(O_2)_1^{CO}$  и  $(H_2)_1^{CO}$  — концентрации  $O_2$  и  $H_2$  на первом пределе воспламенения. В согласии с этим уравнением наблюдается линейная зависимость между экспериментальными величинами  $(O_2)_1^{CO}$  и  $1/(H_2)_1^{CO}$ . Из отношения углового коэффициента к свободному члену в этой линейной зависимости ( $K_5/K_3$ ) и из величины  $K_3$  была определена  $K_5$ , равная 0,72 л/с. Из отрезка, отсекаемого на оси ординат, равного  $K_4/2K_2$ , и из величины  $K_2$  была определена  $K_4$ , равная 4,72 л/с. Как известно [9], в кинетической области обрыва цепей величина  $K_4/2K_2$  представляет собой концентрацию  $O_2$  на первом пределе воспламенения стехиометрической и богатых смесей  $H_2$  с  $O_2$ . Как видно из рис. 2, в согласии с этим, отрезок, отсекаемый на оси ординат в координатах  $(O_2)_1^{CO} - 1/(H_2)_1^{CO}$ , практически равен концентрации  $O_2$  на пределе воспламенения смеси  $2H_2 + O_2$  (отклонение не превышает 7%).

Приводимой в литературе [7, 8] константе скорости гомогенной реакции



соответствует период индукции, намного превышающий наблюдаемые на опыте в тех же условиях. С другой стороны очевидно, что зарождение может происходить не только по реакции (0<sub>1</sub>). Возможно, например, гетерогенное зарождение цепей [9, 10]. Периоды индукции, полученные

путем решения системы кинетических уравнений, оказываются близкими к наблюдаемым на опыте, если  $K_0 = 10^{-19}$  см<sup>3</sup>/молек·с. Заметим, что при этой температуре константа скорости реакции (0<sub>1</sub>) равна  $3 \cdot 10^{-23}$  см<sup>3</sup>/молек·с.

Поскольку используемые в расчетах значения  $K_4$  и  $K_5$  определялись из экспериментальной величины  $P_1$ , то очевидно, что при рассмотрении зависимости расчетной величины  $\eta_\infty$  от  $P_0/P_1$  в качестве  $P_1$  использовалось экспериментальное значение предела.

Система кинетических уравнений численно интегрировалась на ЭВМ. Счет проводился по неявной разностной схеме с шагом, обеспечивающим точность 1%. Зависимость рассчитанной при помощи ЭВМ величины  $\eta$  от времени  $t$  с использованием приведенных выше констант скорости при 723° К представлена на рис. 3. Расчетная величина  $\eta_\infty$  определялась как величина  $\eta$ , соответствующая времени, равному 30 с после периода индукции, т. е. после начавшегося воспламенения. Это время заметно превышает наблюдаемую на опыте продолжительность вспышки, поэтому определенные таким образом  $\eta_\infty$  являются верхней границей расчетной величины конечных выгораний. За период индукции принималось время, при котором  $\eta$  достигает 10% от величины выгорания, соответствующей моменту достижения максимальной скорости реакции.

Из рис. 1 видно, что наблюдаемые экспериментально конечные выгорания значительно превышают значения  $\eta_\infty$ , вычисленные в предположении, что величины  $K_4$  и  $K_5$  не меняются по ходу реакции.

Расчетную величину  $\eta_\infty$  можно определить так же, как значение  $\eta$ , достигаемое через, например, 60 с после впуска реагирующей смеси в реакционный сосуд (т. е. через 60 с после начала счета на ЭВМ). Это время также значительно превышает наблюдаемое на опыте время реакции. И в этом случае  $\eta_\infty$ , вычисленные путем решения системы кинетических уравнений, значительно меньше наблюдаемых на опыте.

Расчитанная продолжительность горения после периода индукции значительно больше, чем наблюдаемая на опыте, т. е. определяемые экспериментально скорости горения также превышают расчетные.

Таким образом, сопоставление наблюдаемых на опыте величин  $\eta_\infty$  и скоростей горения с рассчитанными на основе приведенной схемы показывает, что эта схема, не учитывающая увеличение фактора разветвления цепей в ходе горения, не объясняет наблюдаемые скорости и глубину превращения.

Низкие давления реагирующей смеси и относительно большая продолжительность горения, достигающая десятки секунд (при  $P_0$ , близких к  $P_1$ ), указывают на невозможность объяснения наблюдаемых глубоких выгораний саморазогревом.

Наблюдаемое превышение экспериментальных величин  $\eta_\infty$  над расчетными можно объяснить гетерогенными процессами, приводящими к увеличению эффективной скорости разветвления цепей или к уменьшению эффективной скорости их обрыва. Таковыми могут быть, например, приведенные выше гетерогенные реакции, сопровождающиеся выбросом активного центра в

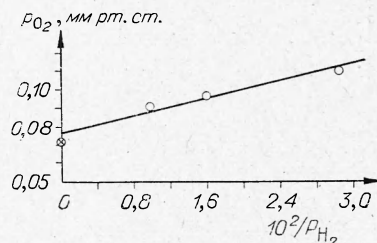


Рис. 2. Зависимость  $P_{O_2}$  от  $1/P_{H_2}$  при 723° К.

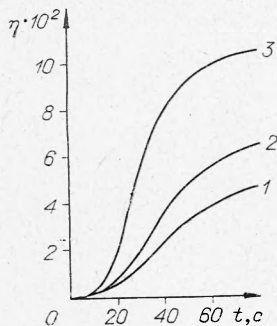


Рис. 3. Расчетная зависимость  $\eta$  от  $t$  при 723° для смеси  $2CO + O_2 + 2\% H_2$ .  $P_0/P_1$  равно: 1 — 1,04; 2 — 1,06; 3 — 1,1.



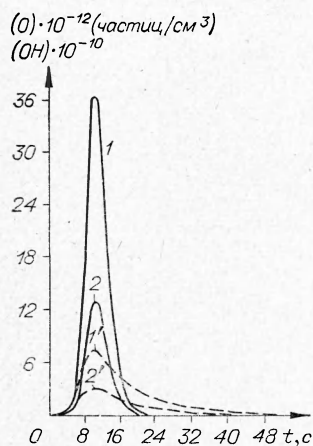
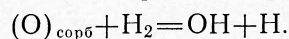


Рис. 4. Кинетические кривые накопления атомов O (1), (1') и радикалов OH (2), (2') при учете (1'), (2') и без учета (1), (2) реакции (-2). ( $P_0 = 1,5 P_1$ ).

объем. В данном случае аналогичную роль может играть также гетерогенная реакция



Уменьшение эффективной скорости гетерогенного обрыва цепей в ходе процесса может иметь место также в других разветвленно-цепных реакциях.

Следует отметить, что варьирование в разумных пределах величин  $K_2$  и  $K_3$  слабо влияет на результаты расчета  $\eta_{\infty}$ , поскольку, как было сказано выше, с использованием этих констант скорости определялись  $K_4$  и  $K_5$ . Поэтому увеличение, например, константы скорости разветвления цепей  $K_2$  означает такое же увеличение константы скорости обрыва  $K_4$ .

С целью изучения влияния отрицательного взаимодействия цепей на кинетику процесса при различных  $P_0$  система кинетических уравнений решалась также при  $K_{-2} = 0$ . Этот расчет показывает, что реакция (-2) играет существенную роль при  $P_0$ , заметно превышающих  $P_1$  (рис. 4). При уменьшении  $P_0$  и приближении его к  $P_1$  роль реакции (-2) резко уменьшается и при  $P_0$ , непосредственно близкой к  $P_1$ , становится несущественной.

Поступила в редакцию  
14/III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Азатян, Н. Н. Семенов. Кинетика и катализ, 1972, 13, 1, 17.
2. Н. Н. Семенов, В. В. Азатян. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
3. В. В. Азатян, Е. Н. Александров, М. С. Хачатрян. ФГВ, 1973, 9, 3.
4. Е. Н. Александров, А. И. Поройкова и др. Кинетика и катализ, 1973, 14, 2.
5. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян. Кинетика и катализ, 1961, 2, 2.
6. В. В. Азатян. Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1963.
7. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газовых реакций, М., «Наука», 1970.
8. D. L. Vaulch, D. D. Drysdale a. o. Evaluated Kinetic dataes for high temperature reactions. London, 1972, 1.
9. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
10. Н. Н. Семенов. Развитие теории цепных реакций и теплового взрыва. М., «Знание», 1969.