

9. D. L. Baulch, D. D. Drysdale, A. C. Lloyd. Critical Evaluation of Rate Data for Homogeneous Gas — Phase Reactions of Interest in High — Temperature System, № 3, The Univ. Leeds, 1969.
10. R. R. Baldwin, D. Jackson a. o. Trans. Faraday Soc., 1967, 63, 1665.
11. R. I. Soloukhin. 12-th Symp. on Combustion. The Combustion Institute, 1969, p. 799.; D. R. White, G. E. Moore. 10-th Symp. on Combustion. The Combustion Institute, 1965, p. 785.
12. E. A. Albers, K. Hoyer mann a. o. 13-th Symp. on Combustion. The Combustion Institute, 1971, p. 81.
13. P. D. Lax. Comm. Pure Appl. Math., 1954, 7, 159; R. E. Shear Reflected Shock Initiation of a Chemical Reaction. BRL MR, 1743, 1966.
14. P. D. Lax, R. D. Com. Pure Appl. Math., 1956, 9, 267.
15. J. M. Meyer, A. K. Oppenheim. 13-th Symp. on Combustion. The Combustion Institute, 1971, p. 1153.
16. R. A. Strehlow. Ann. Rev. Phys. Chem., 1969, 20, 255.
17. В. В. Воеводский, В. Л. Тальрозе. ЖФХ, 1948, 1192.
18. R. R. Baldwin, D. Jackson a. o. Trans. Faraday Soc., 1967, 63, 1665.
19. K. Schofield. Planet. Space Sci., 1967, 15, 643.

УДК 536.46

О ВЕРХНЕМ ПРЕДЕЛЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ

В. И. Веденев, Ю. М. Гершензон, О. М. Саркисов
(Москва)

В настоящее время по верхнему пределу самовоспламенения водорода с кислородом накоплен довольно обширный материал. Можно сформулировать следующие основные экспериментальные факты.

1. Давление на пределе растет с ростом температуры. Зависимость предельного давления от температуры описывается законом Аррениуса лишь в узком интервале температур. Эффективная энергия активации равна 18—20 ккал/моль [1, 2].

2. Предел самовоспламенения зависит от обработки реактора [3, 4].

3. В сосудах, обработанных борной, плавиковой и азотной кислотами, давление на пределе одинаково и выше, чем в сосудах, обработанных солями, например KCl, BaCl₂ [1—4].

4. Предел самовоспламенения в сосудах, обработанных борной кислотой, не зависит от диаметра реактора [4], в то время как для сосудов, обработанных KCl, имеется слабая зависимость от диаметра [2].

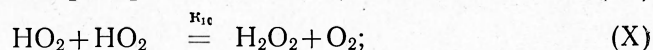
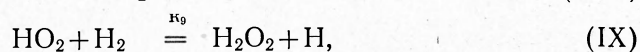
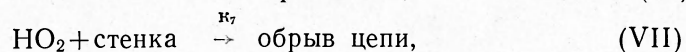
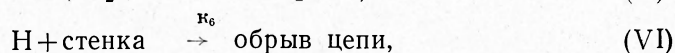
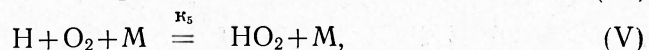
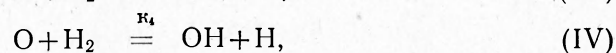
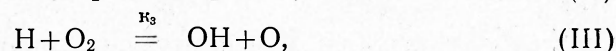
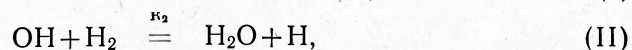
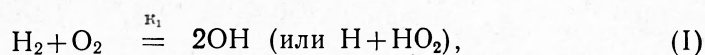
5. Пределы самовоспламенения для сосудов, обработанных KCl и борной кислотой, имеют резко различную зависимость от состава [4]. В сосуде, обработанном борной кислотой, наблюдается резкое увеличение предельного давления с уменьшением содержания кислорода в смеси.

Наличие второго предела самовоспламенения было объяснено введением тримолекулярной реакции обрыва цепи на кислороде [2, 5]. Однако такая простейшая схема не могла объяснить указанные выше экспериментальные факты. В работах [2—4] делаются попытки объяснить экспериментальные данные по верхнему пределу самовоспламенения. В приводимых схемах значительное место отводится распаду перекиси водорода, образующейся либо на поверхности [2, 4], либо в объеме [3]. Однако для объяснения экспериментальных данных по второму пределу самовоспламенения авторы работы [2—4] вводят ряд маловероятных, на наш взгляд, реакций перекиси водорода: $H + O_2 + H_2O_2 =$

$=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2+\text{OH}$ [2], распад перекиси водорода по первичному порядку [4], $\text{H}+\text{H}_2\text{O}_2=\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ [3].

Реакции с участием перекиси водорода, несомненно, важны при исследовании кинетики, но они вряд ли могут быть существенными при определении положения предела. Действительно, характеристическое время распада перекиси в условиях верхнего предела не менее 10 сек, в то время как периоды индукции внутри предела значительно меньше. Кроме того, кажется маловероятным, чтобы в периоде индукции накопилось достаточное количество перекиси водорода, чтобы скорость ее распада могла конкурировать со скоростью зарождения.

Целью настоящей работы является объяснение основных экспериментальных закономерностей по верхнему пределу самовоспламенения, исходя из механизма, включающего только реакцию атомов O, H и радикалов OH, HO₂. Для объяснения имеющихся экспериментальных данных достаточно следующей схемы:



Систему алгебраических уравнений

$$\frac{d(\text{H})}{dt} = \frac{d(\text{O})}{dt} = \frac{d(\text{HO}_2)}{dt} = \frac{d(\text{OH})}{dt} = 0,$$

определяющую условие самовоспламенения, легко свести к одной переменной HO₂:

$$f(\text{HO}_2) = A(\text{HO}_2)^3 + B(\text{HO}_2)^2 + C(\text{HO}_2) + D = 0. \quad (1)$$

$$A = k_8 k_{10}; \quad B = k_7 k_8 + k_{10} \varphi; \quad C = \varphi(k_7 + a_9) + a_5 a_9 - 2k_8 W_1;$$

$$D = 2W_1 a_5; \quad \varphi = 2a_3 - a_5 - k_6; \quad a_2 = k_2(\text{H}_2); \quad a_3 = k_3(\text{O}_2);$$

$$a_4 = k_4(\text{H}_2); \quad a_5 = k_5(\text{O}_2) (M); \quad a_9 = k_9(\text{H}_2); \quad W_1 = k_1(\text{H}_2) (\text{O}_2).$$

Согласно [6] уравнение предела самовоспламенения определяется условием слияния корней кубического² уравнения (1):

$$f(\text{HO}_2) = 0; \quad \frac{df}{d(\text{HO}_2)} = 0.$$

¹ Реакция имеет и другие направления; $\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$ или с образованием $\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Однако на пределе это проявится только в том, что константа k_8 войдет как эффективная.

² Оценки показывают, что разогрев смеси из-за тепловыделения в условиях верхнего предела самовоспламенения можно не учитывать.

В безразмерных переменных уравнение предела самовоспламенения имеет вид

$$4(y+x) - 18xy + 27x^2y^2 = 1, \quad (2)$$

где
$$x = \frac{BD}{C^2}; \quad y = \frac{AC}{B^2}. \quad (3)$$

Аналитическая обработка уравнения (2) слишком громоздка и вряд ли будет полезна. Поэтому вначале рассмотрим случай, когда концентрации HO_2 на пределе велики и членом D в уравнении (1) можно пренебречь ($x \ll y$). Допустимость такого приближения будет показана ниже. Этот случай реализуется в условиях, когда радикал HO_2 прежде, чем погибнуть на стенке, успевает вступить в реакции (VIII) и (IX). Обрыв цепи происходит по реакции (X).

В этих условиях предел самовоспламенения примет вид

$$\varphi = -2 \left(\frac{2a_3k_8k_9}{k_{10}} \right)^{1/2} + \frac{k_3}{k_{10}} k_7 + k_6 \left(\frac{a_9k_3}{2a_3k_{10}} \right), \quad (4)$$

а когда гетерогенным процессом можно полностью пренебречь,

$$\varphi = -2 \left(\frac{2a_3k_8k_9}{k_{10}} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Очевидно, что пренебречь гетерогенной гибелью радикалов HO_2 можно для сосудов, обработанных кислотами, в которых вероятность гетерогенной рекомбинации HO_2 мала [7]. В случае покрытия КС1 такое пренебрежение возможно для реакторов достаточно большого диаметра. Проведем анализ экспериментальных данных [4] по зависимости предела самовоспламенения от диаметра и состава смеси в сосудах, обработанных борной кислотой.

Перепишем уравнение (5) в виде

$$p_{\text{H}_2} + \alpha p_{\text{O}_2} = \frac{2k_3}{k_8} + 2 \sqrt{\frac{2k_8k_8k_9}{k_5^2k_{10}}} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{O}_2}} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где α — эффективность молекулы кислорода в качестве третьей частицы по отношению к водороду. Согласно данным [8] $\alpha = 0,385$.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости $p_{\text{H}_2} + \alpha p_{\text{O}_2}$ от $(p_{\text{H}_2}/p_{\text{O}_2})^{1/2}$ при $\alpha = 0,38$ на втором пределе самовоспламенения для температур 550 (1), 540 (2), 520 (3) и 560° С (4), по-

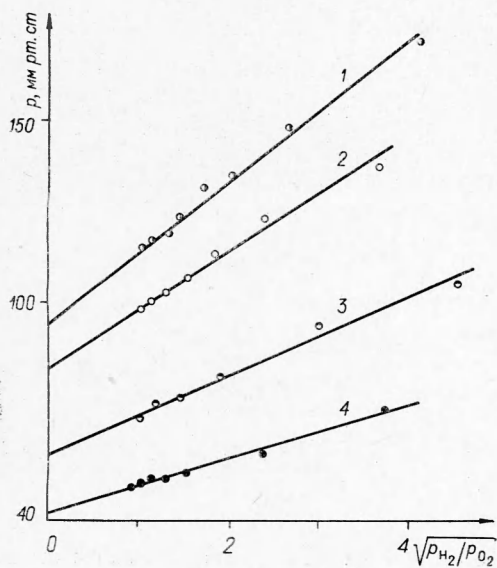


Рис. 1.

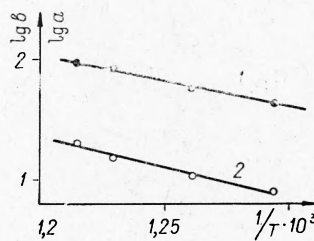


Рис. 2.

строенные по данным [4]¹. Полученные прямые дают возможность определить отношения $a = \frac{2k_3}{k_5}$ и $b = 2\sqrt{\frac{2k_3k_9}{k_5^2k_{10}}}$ при каждой температуре. На рис. 2 приведены температурные зависимости величин a (1) и b (2) в аррениусовых координатах, из которых можно найти:

$$a = \frac{2k_3}{k_5} = 10^{6,93} \exp\left(-\frac{19000}{RT}\right) \text{ мм рт. ст.}, \quad (7)$$

$$b = 2\sqrt{\frac{2k_3k_9}{k_5^2k_{10}}} = 10^{7,35} \exp\left(-\frac{23000}{RT}\right) \text{ мм рт. ст.} \quad (8)$$

Приняв $k_3 = 1,7 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{16400}{RT}\right) \text{ мол} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$ [8], найдем, что для водорода в качестве третьей частицы

$$k_3 = 1,5 \cdot 10^{-36} T \exp\left(\frac{2600}{RT}\right) \text{ мол}^2 \cdot \text{см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Значение k_5 удовлетворительно согласуется с литературными данными. Подставив k_3 и k_5 в (9), можно определить:

$$k_9 = \frac{k_{10}}{k_8} \cdot 0,83 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{24400}{RT}\right) \text{ мол}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (9)$$

Константы k_8 и k_{10} одинаково слабо зависят от температуры, поэтому $E = 24400 \text{ ккал/моль}$ близко к энергии активации константы k_9 . В настоящее время в литературе нет однозначных сведений о константах k_8 и k_{10} . Поэтому, принимая $\frac{k_8}{k_{10}} \approx 10^2$, получим $k_9 \approx 0,83 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{24400}{RT}\right)$.

Это значение константы не противоречит литературным данным [9].

В анализируемой работе [4] было обнаружено, что предельное давление не зависит от диаметра реактора ($d = 2 \div 8 \text{ см}$). Этот же вывод следует из формулы (6), которая получается при условии

$$k_7 \ll \frac{k_5 k_{10}}{k_8} b \left[a + b \sqrt{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right] \frac{1}{(1-\gamma + a\gamma)}, \quad (10)$$

где $\gamma = \frac{(O_2)}{(M)}$.

Условие (10) позволяет оценить вероятность гетерогенной рекомбинации HO_2 на поверхности, обработанной борной кислотой. При температуре 550°C $\epsilon_{HO_2} \ll 10^{-3}$.

При выводе выражения предела предполагалось, что $D=0$, т. е. $x \ll y$. Полагая $W_1 = k_1(H_2)(O_2)$ и используя выражение (3), легко получить

$$x = \frac{2b \left(a + b \sqrt{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right) \left(\frac{\gamma}{1-\gamma} \right)^{1/2} \frac{k_1 k_{10}}{k_9^2}}{a^2}. \quad (11)$$

Используя найденные значения a , b , k_9 , а также принимая

$$k_1 \approx 10^{-12} \exp\left(-\frac{55000}{RT}\right) \text{ мол}^{-1} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1} \quad [10], \quad k_{10} \approx 10^{-12}$$

для $\gamma \leq 1/3$ при $T = 800^\circ \text{K}$, получим, что $x \leq 6 \cdot 10^{-3}$, т. е. действительно меньше $y = 1/4$.

¹ Отметим, что при $\alpha = 0,45$ и $\alpha = 0,35$ указанные зависимости отличаются от прямых.

Таким образом, выражение (6) не только качественно, но и количественно объясняет полученные в [4] экспериментальные закономерности.

Перейдем к рассмотрению предела воспламенения для сосудов с активной поверхностью, например КС1. Сразу же отметим, что для сосудов диаметром ≤ 20 см будет выполняться условие (10) даже для гибели радикалов HO_2 в диффузионной области. Поэтому для таких больших реакторов предельное давление должно быть одинаковым, а не зависеть от обработки поверхности и определяться выражением (6). В случае, когда (10) не выполнено ($d < 20$ см), предел самовоспламенения описывается выражением (4).

В сосудах малого диаметра с активным покрытием концентрации радикалов HO_2 на пределе самовоспламенения малы и процессы квадратичного обрыва не являются существенными, членом $A(\text{HO}_2)^3$ в уравнении (2) можно пренебречь. В этих условиях реализуется другой предельный случай $x \ll y$, поэтому условие самовоспламенения имеет вид

$$\varphi = -a_5 \frac{a_9}{a_9 + k_7} - 2 \sqrt{\frac{2W_1 a_5 k_7 k_8}{(a_9 + k_7)^2}}. \quad (12)$$

При термическом зарождении и $k_7 \ll a_9$ оба слагаемых в первой части (12) малы по сравнению с a_5 и условие (12) практически сводится к виду

$$\varphi \approx 0, \text{ т. е. } \gamma k_5 p_1 [a - (1 - \gamma + \alpha \gamma) p_1] = k_6. \quad (13)$$

На рис. 3 даны теоретические кривые предела и экспериментальные значения верхнего предела самовоспламенения, приведенные в [2] при $T = 805^\circ \text{K}$ в сферических сосудах различного диаметра на поверхности, обработанной КС1. Кривая 1 построена для предельного случая $y \gg x$, когда предел самовоспламенения описывается выражением (4), которое переписано в виде

$$\frac{k_8}{k_{10}} k_7 + k_6 = k_5 \gamma [1 - \gamma (1 - \alpha)] p_1 (p_2 - p_1). \quad (14)$$

Здесь p_2 — давление предела в сосуде, обработанном борной кислотой, p_1 — давление на пределе для поверхности, обработанной КС1. При построении кривой 1 было принято $\frac{k_{10}}{k_8} = 100$ и гетерогенная гибель радикалов HO_2 и атомов Н в диффузионной области. Кривая 2 построена для другого предельного случая $x \gg y$, когда предел самовоспламенения описывается выражением (13). При построении константа k_6 находилась как константа обрыва в переходной области при $\epsilon_n = 2,5 \cdot 10^{-3}$. Это значение близко к полученному в [1] из нижнего предела самовоспламенения. Для a принято значение $62,5$ мм рт. ст., которое с точностью до 10% совпадает с найденным.

Таким образом, можно считать, что предлагаемая кинетическая схема как качественно, так и количественно описывает имеющиеся экспериментальные данные по второму пределу воспламенения водорода с кислородом, так как полученные значения констант элементарных стадий не противоречат литературным данным.

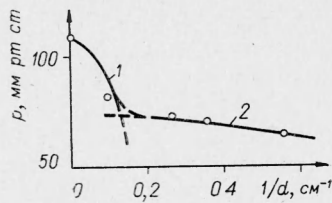


Рис. 3.

Поступила в редакцию
20/IV 1972

